



**EVELIZE APARECIDA AMARAL**

**ESTIMATIVA DA UMIDADE EM CAVACOS DE MADEIRA  
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG  
2018**

**EVELIZE APARECIDA AMARAL**

**ESTIMATIVA DA UMIDADE EM CAVACOS DE 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  
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).**

Amaral, Evelize Aparecida.

Estimativa da umidade em cavacos de madeira por espectroscopia no infravermelho próximo / Evelize Aparecida Amaral. - 2018.

58 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

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

Bibliografia.

1. Propriedades físicas. 2. Papel e celulose. 3. Espectroscopia no NIR. I. Gherardi Hein, Paulo Ricardo. II. Trugilho, Paulo Fernando. III. Título.

**EVELIZE APARECIDA AMARAL**

**ESTIMATIVA DA UMIDADE EM CAVACOS DE 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  
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de julho de 2018.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein	UFLA
Dra. Ellem Waleska Nascimento da Fonseca Contado	UFLA
Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales	IFMG

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2018**

*A DEUS, que durante toda a minha vida nunca desviaste de mim o Vosso olhar, por me  
segurar pelas mãos e fazer meus passos bem mais firmes.  
Obrigada por tornar tudo possível.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meus caminhos, por toda força e coragem que me destes nos momentos de dificuldade, ansiedade e insegurança.

Aos meus pais, pelo carinho, incentivo e confiança que em mim depositaram.

Aos meus irmãos pela convivência, apoio e amizade.

Ao meu namorado, pelo amor, carinho e por estar sempre ao meu lado me incentivando.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), em especial ao Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade da realização do mestrado e a Fapemig pela concessão da bolsa.

Aos professores do programa de ciência e tecnologia da madeira pelos ensinamentos, auxílio nos trabalhos e paciência.

Ao professor e orientador, Paulo Ricardo Gherardi Hein pela orientação, amizade, apoio, dedicação e paciência durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A doutoranda Luana pela amizade, paciência, sugestões e ajuda no trabalho desenvolvido.

Aos amigos do mestrando, principalmente a turma maravilhosa 2017-2 pela ajuda nos trabalhos desenvolvidos, palavras amigas nos momentos difíceis e pelos ótimos momentos de descontração.

Aos amigos Uasmim e Alisson que conheço há pouco tempo, mas se tornaram essenciais na minha vida e nas batalhas para conquistas de nossos sonhos.

A minha grande amiga Luciana e sua família que sempre esteve me incentivando e mostrando o lado positivo das coisas.

Aos preciosos amigos da graduação pela amizade, momentos compartilhados, pelas conversas e palavras de apoio.

Às meninas da república, pelo companheirismo, amizade e palavras amigas.

À Chica e Raisal, pela amizade, carinho, ajuda e paciência.

Aos demais funcionários da ciência e tecnologia da madeira, pela amizade, incentivo e descontrações.

Enfim, agradeço a todos que pela presença, pelas palavras, pelo sorriso ou pela simples lembrança, me deu coragem e determinação para traçar um caminho em busca de meus ideais.

***Muito Obrigada!***

## RESUMO

A umidade dos cavacos de madeira para uso industrial é uma importante propriedade. Para avaliar as características de seus insumos, as indústrias de base florestal necessitam de técnicas facilmente aplicáveis, pois analisá-las por método gravimétrico ou resistivo é inviável, por geralmente serem procedimentos demorados e onerosos. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para estimar a umidade em cavacos de madeira por meio de regressões por mínimos quadrados parciais. Espectros no NIR foram obtidos num espectrômetro dotado de esfera integradora e uma sonda de fibra ótica nas superfícies longitudinal e transversal de cavacos de clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* aos 6 anos de idade. Durante a secagem das amostras de cavacos previamente saturados, os corpos de prova tiveram suas massas determinadas e espectros no NIR medidos em 10 etapas, desde a condição saturada até a condição anidra. Os valores de umidade dos cavacos de madeira foram associados com os espectros no NIR. Foram realizadas as análises de componentes principais (PCA), regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). O melhor modelo para estimativa da umidade em cavacos de madeira foi gerado a partir de espectros obtidos na face longitudinal via esfera integradora ( $R^2_{cv} = 0,96$  e  $RMSECV = 7,15\%$ ) e face longitudinal via fibra ótica ( $R^2_{cv} = 0,90$  e  $RMSECV = 11,86\%$ ). A esfera de integração e a face longitudinal são as mais indicadas para medir espectros NIR e gerar modelos robustos para estimativa da umidade em cavacos de madeira de *Eucalyptus*.

**Palavras-chave:** Propriedades físicas. Papel e celulose. Espectroscopia no NIR.

## ABSTRACT

The moisture of the wood chips for industrial use is one of the most important proprieties. To evaluate the characteristics of its inputs the industries of forest base needs easily applicable techniques because traditional method gravimetric or resistive are generally slow and onerous which make the process impracticable. In this context the goal of this study was to apply near infrared spectroscopy (NIR) to estimate the moisture in wood chips by independent cross-validations, as well verify to what extend the spectral acquisition path, and the face of wood affect the statistics associated with partial least squares regressions. Spectrum was obtained in a spectrometer endowed with an integrating sphere and optical fiber in the longitudinal and transverse faces of wood chip clones of *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* at six years old. During the drying of the wood chips samples previously saturated, the test bodies had their masses determined and the spectrum in the NIR was measured in 10 steps of drying since the saturated condition until the anhydrous condition. The values of moisture of the wood chips were related with the NIR spectrum. From the information were performed an analysis of main components (PCA), partial least square regression (PLS-R) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The best model for estimating moisture in wood chips was generated from spectra obtained on the longitudinal face viapartial least square regression ( $R^2_{cv} = 0,96$  e  $RMSECV = 7,15\%$  ) and longitudinal face via optical fiber ( $R^2_{cv} = 0,90$  e  $RMSECV = 11,86\%$  ). The integration sphere and the longitudinal face are the most suitable for measuring NIR spectra and generate robust models for estimating moisture in *Eucalyptus* woods chips.

**Keywords:** Physical Proprieties. Paper and Cellulose. Spectroscopy in NIR.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	11
1 INTRODUÇÃO .....	12
2 OBJETIVOS .....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1 Gênero <i>Eucalyptus</i> .....	15
3.2 Umidade em cavacos de madeira .....	16
3.2.1 Métodos de determinação de umidade da madeira .....	17
3.3 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) .....	18
3.3.1 Fundamentos da técnica NIR.....	20
3.3.2 Vantagens e desvantagens da técnica NIR.....	22
3.3.3 Aplicação da espectroscopia no NIR em madeira.....	23
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 Origem do material vegetal e preparação das amostras .....	29
4.2 Aquisição dos espectros no NIR.....	30
4.3 Determinação da umidade .....	31
4.4 Estatística multivariada .....	32
4.5 Critérios para a seleção da calibração.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
5.1 Dados de referência .....	35
5.2 Espectros no NIR .....	36
5.3 Análise de componentes principais (PCA) .....	38
5.4 Modelo PLS-R para umidade .....	41
5.5 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) .....	45
6 CONCLUSÃO .....	53
7 REFERÊNCIAS .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro eletromagnético.....	19
Figura 2: Esquema de um espectrômetro.....	21
Figura 3: Médias das variações dos valores de referência e preditos no NIR capturados a partir das faces tangenciais (T), radiais (R) e transversais (X). .....	24
Figura 4: Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIR de acordo com o número de espectros. ....	25
Figura 5: Espectros no infravermelho próximo da umidade da madeira de pinho coreano.....	26
Figura 6: Relação entre valores medidos e preditos pelos três métodos de análise: regressão linear múltipla utilizando método capacitivo (a, b, c, d), regressão de mínimos quadrados parciais utilizando espectroscopia no NIR (e, f, g, h), e regressão linear múltipla, combinando o método capacitivo com a técnica NIR em dois comprimentos de onda (i, j, k, l) com umidade decrescente do ponto de saturação das fibras para condição anidra. ....	27
Figura 7: Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração e fibra ótica. ....	28
Figura 8: Fluxograma das etapas realizadas no presente estudo. ....	29
Figura 9: Espectrofotômetro no NIR baseado em transformada de Fourier composto por duas vias de aquisição: esfera integradora (A) e fibra óptica (B).....	30
Figura 10: Etapas de monitoramento da perda de massa dos cavacos de madeira da condição saturada à condição anidra. ....	32
Figura 11: Valores de umidade determinados em laboratório desde a condição saturada até a condição anidra. ....	35
Figura 12: Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição nas duas faces da madeira. ....	36
Figura 13: Espectros de reflexão difusa obtidos pela via de aquisição esfera integradora na face longitudinal dos cavacos de madeira em função de diferentes classes de umidade sem aplicação da primeira derivada. ....	37
Figura 14: Espectros de reflexão difusa obtidos pela via de aquisição esfera integradora na face longitudinal dos cavacos de madeira em função de diferentes classes de umidade com aplicação da primeira derivada. ....	38
Figura 15: Scores das amostras na face longitudinal dos cavacos de madeira pela via de aquisição esfera integradora em dez classes de umidades diferentes.....	40
Figura 16: Scores das amostras na face longitudinal e transversal dos cavacos de madeira pela via de aquisição fibra ótica em dez classes de umidades diferentes. ....	41

Figura 17: Umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório via fibra ótica, na face longitudinal, sem e com tratamento da primeira derivada. ....	43
Figura 18: Umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório via fibra ótica, na face transversal, sem e com tratamento da primeira derivada. ....	44
Figura 19: Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da fibra ótica de acordo com os modelos 3 e 5 da Tabela 2. ....	45
Figura 20: Umidades dos cavacos de madeira divididas em classes. ....	47
Figura 21: Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo a Tabela 4. ....	49
Figura 22: Distribuição das classes de umidade na face longitudinal via face de aquisição esfera integradora. ....	51
Figura 23: Regressão dos valores de umidade da madeira obtidos em laboratório e estimados no NIR. ....	52

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Componente principal a partir da via de aquisição esfera integradora e fibra ótica de acordo com a face da madeira. ....	39
Tabela 2: Calibrações e validações cruzadas para estimativa da umidade em cavacos de madeira. ....	42
Tabela 3: Predição da umidade da madeira por meio de análises PLS-DA e validação cruzada. ....	46
Tabela 4: Calibrações e validações cruzadas para a estimativa de umidade em cada classe por PLS-R .....	48
Tabela 5: Calibrações e validações externas para a estimativa de umidade em cada classe. ....	50

## 1 INTRODUÇÃO

A umidade embora não seja uma característica intrínseca da madeira, está entre as suas propriedades mais importantes, pois sua variação afeta o comportamento do material durante o seu processamento e aplicação industrial. As indústrias de celulose processam madeira na forma de cavaco e o conhecimento da umidade do material durante diversas etapas do processo produtivo é de grande importância, pois além de garantir a qualidade do produto final, reduz perdas e custos com reagentes.

Na indústria energética, a umidade dos cavacos de madeira é um dos parâmetros de maior influência na eficiência na combustão em caldeiras de biomassa, pois quanto maior a umidade, menor o poder calorífico do material. Assim, o monitoramento da umidade nos cavacos de madeira se faz necessário para garantir o controle do processo de combustão.

Para avaliar a qualidade dos cavacos de madeira é necessário o conhecimento da umidade do material, pois normalmente os cavacos ficam empilhados e expostos as variações climáticas, assim de acordo com a posição e o tempo de exposição, existem grandes diferenças de umidade entre os cavacos. Dessa forma, as indústrias de base florestal necessitam de técnicas facilmente mensuráveis, pois, analisá-los por métodos convencionais pode ser demorado e oneroso, o que torna o processo inviável. Dessa forma, os métodos não destrutivos vêm ganhando espaço, pois permitem caracterizar o corpo de prova de maneira rápida, simples e confiável, reduzindo o tempo e o custo com as análises laboratoriais.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica não destrutiva que tem sido aplicada com sucesso na avaliação qualitativa e quantitativa da madeira, pois é uma técnica operacionalmente simples, rápida, produz estimativas confiáveis, permite aplicações on-line e possui custo relativamente baixo. A técnica permite avaliar os materiais através da relação entre espectros gerados do material e suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e anatômicas. A espectroscopia no NIR é baseada na faixa de radiação eletromagnética que compreende os comprimentos de onda de 2500 a 750 nanômetros. Nesta região ocorre a interação da luz com os constituintes químicos do material, podendo o material absorver, transmitir ou refletir a radiação incidida.

O princípio da técnica consiste na exposição de uma amostra à radiação no NIR, os espectros gerados contém informação sobre os constituintes químicos do material que ao ser relacionados com os resultados das análises convencionais, geram modelos estatísticos que explicam a maioria das informações sobre os materiais. Assim, é possível estimar diversas

propriedades contidas nos materiais biológicos, como a madeira, a partir de sua assinatura espectral.

A espectroscopia no NIR têm se mostrado uma alternativa promissora na estimativa das propriedades da madeira. Contudo, a influência da anisotropia do material e a via de aquisição espectral na caracterização dos cavacos de madeira via espectroscopia no NIR ainda não é totalmente compreendida. Sendo assim, é necessário o conhecimento desses parâmetros a fim de desenvolver modelos preditivos baseados na umidade em cavacos de madeira com o intuito de manter a qualidade da matéria-prima e contribuir com as indústrias que utilizam cavacos de madeira em sua produção.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos preditivos baseados em espectros no infravermelho próximo para estimativa da umidade em cavacos de madeira e validá-los em lotes independentes.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Comparar o coeficiente de determinação do modelo da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ), o erro padrão da validação cruzada ( $RMSE_{cv}$ ) e a relação de desempenho do desvio padrão (RPD) desenvolvidos a partir de espectros no NIR medidos por fibra ótica e por esfera integradora em cavacos de madeira;
- b) Determinar qual face do cavaco de madeira é a mais adequada para medir espectros no NIR a serem aplicados aos modelos preditivos de umidade;
- c) Desenvolver modelos baseados em assinatura espectral para classificar a umidade dos cavacos de madeira em diferentes faixas.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Gênero *Eucalyptus*

O Gênero *Eucalyptus* pertencente à família *Myrtaceae* é originário da Austrália e contém mais de 700 espécies descritas, além de um grande número de subespécies e híbridos. O *Eucalyptus* é um dos gêneros de árvore mais cultivado em regiões tropicais e subtropicais no mundo, encontrando condições favoráveis para o seu desenvolvimento no Brasil (OLIVEIRA et al., 1999; FOELKEL; BARRICHELO; MILANEZ, 1975).

Segundo Neves et al. (2011), o *Eucalyptus* devido sua grande variabilidade e excelente qualidade é um importante gênero fornecedor de matéria-prima para diversas finalidades industriais. No Brasil devido suas espécies se adaptarem muito bem às condições edafoclimáticas e possuem ampla aceitação no mercado, tornaram-se importantes insumos para as indústrias siderúrgicas, madeireiras e de polpa celulósica.

As indústrias do setor florestal normalmente utilizam as toras de árvores de *Eucalyptus* na forma de cavacos. Os cavacos de madeira, também conhecidos como *wood chips*, são pequenos pedaços de madeira de tamanhos variados, cuja qualidade depende da matéria-prima e da tecnologia utilizada para sua produção (CERAGIOLI, 2013). Os cavacos apresentam boas características energéticas, como, maior superfície específica, maior reatividade, homogeneidade e maior facilidade em perder a umidade em comparação à madeira em tora, o que aumenta a eficiência energética do processo. Assim, os cavacos têm sido utilizados como matéria-prima para a geração de energia térmica em fornos e caldeiras dos setores de cerâmicas, laticínios, frigoríficos, indústrias esmagadoras de grãos, armazéns, entre outros (PEREIRA et al., 2016).

Na produção de celulose a qualidade dos cavacos é considerada um fator importante para operabilidade da indústria e para a qualidade da polpa. Os cavacos desejáveis são aqueles que apresentam poucas variações nas características físicas e químicas, isentos de contaminantes, alta densidade a granel, impregnação homogênea, baixa degradação de polissacarídeos e alto rendimento na transformação em polpa celulósica (CAMARGO; SILVA; COSTA, 2015).



### 3.2 Umidade em cavacos de madeira

A umidade está entre as características mais importantes da madeira. Embora não seja considerada uma propriedade intrínseca, o seu estudo é indispensável por se tratar de um parâmetro que afeta o comportamento do material quanto à trabalhabilidade, estabilidade dimensional, resistência mecânica e durabilidade natural (SILVA; OLIVEIRA, 2003).

A secagem da madeira tem importante papel para garantir a qualidade do produto final, devendo ser acompanhada em todas as etapas de produção, pois de acordo com a quantidade de água presente no interior da madeira, ocorre determinada variação nas suas propriedades físicas e mecânicas (SILVEIRA et al., 2013; DONATO et al., 2014).

Em indústrias que utilizam como matéria-prima a madeira em forma de cavacos, o conhecimento da umidade é um importante parâmetro de qualidade dos mesmos. Nas indústrias siderúrgicas, a umidade influencia fortemente o poder calorífico gerado e conseqüentemente a quantidade de cavacos para geração de energia, pois quanto maior o teor de água, menor o rendimento do material. (NASCIMENTO; BIAGGIONI, 2010).

A umidade da madeira também é um dos fatores que pode afetar o risco de combustão espontânea do material. Para madeira com alto teor de umidade, a água pode aquecer e aumentar a temperatura da pilha de cavacos ou pode evaporar, limitando o auto-aquecimento. Além disso, o aumento do teor de água na madeira acima do ponto de saturação das fibras pode iniciar processos biológicos, como a colonização por bactérias e fungos, resultando no aquecimento da pilha de cavacos (KRAUSE, 2009).

Biermann (1996) ressalta a importância do conhecimento e o controle da umidade nos custos de transporte e comercialização de matéria-prima. A influência é observada em situações onde a compra de cavacos é realizada por peso. Desta forma, quanto maior for a umidade do material, menor será a quantidade de matéria-prima adquirida.

Segundo Gomide (2000), nas indústrias de papel e celulose, apesar de não ser fator limitante no processo de polpação Kraft, o conhecimento do teor de umidade dos cavacos é essencial no cálculo do peso seco dos cavacos, pois assim, é possível determinar a quantidade de reagentes necessário no cozimento e estabelecer a correta relação licor madeira (L:M).

A redução da umidade (abaixo de 25%) em cavacos de madeira ocasiona dificuldades nas etapas de impregnação e deslignificação, aumentando a quantidade de rejeitos no processo de obtenção da polpa celulósica. Já o aumento da umidade (acima de 55%) em cavacos pode gerar diminuição da concentração dos produtos químicos reagentes e gerar problemas no processo de obtenção de celulose (KOCUREK, 1992; DUEÑAS, 1997).

### 3.2.1 Métodos de determinação de umidade da madeira

Para se determinar o teor de umidade da madeira, existem diferentes métodos, dentre eles o método de estufa ou gravimétrico, medidores elétricos, destilação e micro-ondas (KOLLMANN; CÔTÊ, 1984).

O método de secagem em estufa ou gravimétrico, preconizado pela norma NBR 14929 (ABNT, 2003), é um dos mais utilizados devido sua alta precisão e facilidade de execução. Porém, como desvantagem é um método demorado, destrutivo e inviável para espécies com componentes voláteis (CALONEGO et al., 2006).

O método de secagem que utiliza medidores elétricos possui menor precisão em relação ao gravimétrico, porém, fornece resultados em menor tempo e não são destrutivos, podendo ser de dois tipos: capacitivos ou elétricos. Segundo Gann (2010), o funcionamento dos medidores elétricos do tipo capacitivo baseia-se na comparação da constante dielétrica da madeira totalmente seca com a constante dielétrica da água. Segundo Galvão e Jankowsky (1985), os medidores elétricos mais utilizados para determinação do teor de umidade da madeira são de resistência elétrica. O princípio de funcionamento deste tipo de medidor se baseia na resistência que a madeira possui em relação à passagem de corrente elétrica, na qual varia inversamente com o teor de água na madeira, ou seja, quanto maior o teor de água na madeira, menor a resistência à passagem de eletricidade e vice-versa, pois a água é condutora de eletricidade.

Dentre os métodos químicos utilizados para determinação da umidade da madeira, o método da destilação é um dos mais importantes e indicados para madeiras que contenham teores significativos de extrativos voláteis. Neste método, o teor de água é determinado volumetricamente utilizando-se produtos químicos específicos como xileno ou tolueno como extratores por não se misturarem com a água contida na madeira (GALVÃO; JANKOWSKY 1985).

O método utilizando micro-ondas para determinar a umidade da madeira é um método pouco utilizado, porém possui grande potencial futuro por obter resultados em pouco tempo. Seu princípio de funcionamento segue o método gravimétrico, ou seja, o material em estudo tem sua massa aferida inicialmente com o auxílio de uma balança de precisão, posteriormente é levado ao micro-ondas até que a mesma seja estabilizada.

Segundo Wilkinson (2004), as micro-ondas são consideradas ondas de rádio de alta frequência, gerando um campo elétrico que converte sua direção em cerca de dois bilhões de ciclos por segundo. Essas micro-ondas são absorvidas por todos os corpos, líquidos ou

sólidos, cujas moléculas polares sejam sensíveis a um campo elétrico alternado. Assim as moléculas polares, como a água, tentam se orientar na direção do campo elétrico e os rápidos ciclos do campo na direção oposta causam movimento brusco para frente e para trás nas moléculas (WAUGH, 2005).

Outro método utilizado para determinar a umidade da madeira é o método da radiação nuclear, que utiliza um gerador de nêutrons de alta velocidade que são dirigidos para a madeira. Parte destes nêutrons perde velocidade devido às moléculas de hidrogênio presentes nas moléculas de água, e tem sua contagem realizada através de um detector. Como o teor de umidade é avaliado em função da massa da madeira, sua densidade deve ser medida, sendo efetuada através da radiação gama. Para isso, um feixe de raios gama é dirigido para a madeira e a intensidade de radiação refletida através do material, que é inversamente proporcional a sua densidade, é medida por um detector. Os valores dos dois detectores combinados fornecem o teor de água presente na madeira (GALVÃO; JANKOWSKY, 1985).

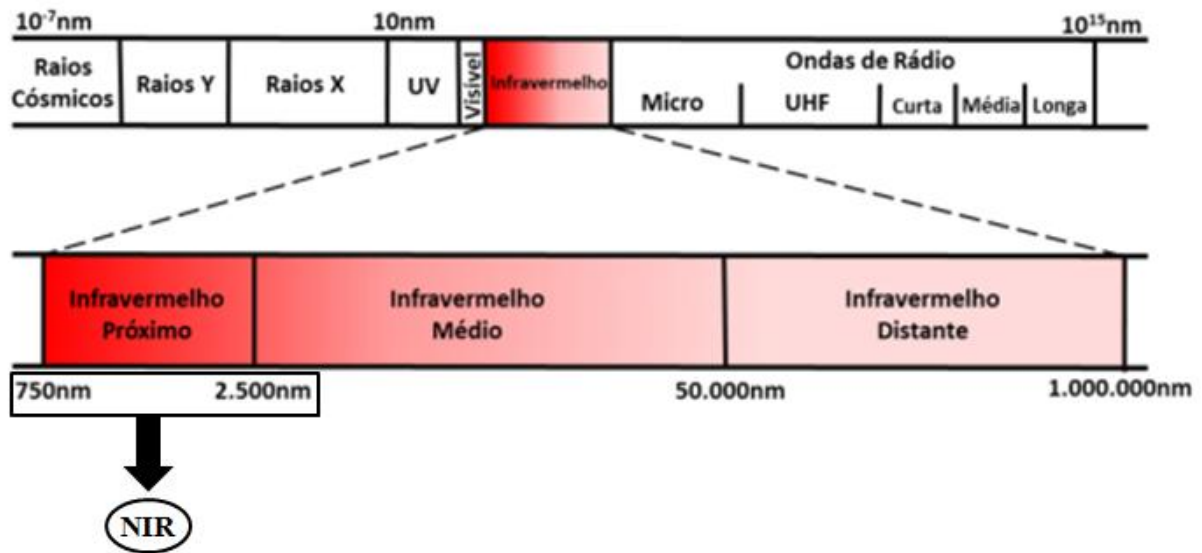
Para se realizar o monitoramento de teores de água presente na madeira é necessário adotar técnicas que sejam rápidas, eficientes e de baixo custo, a fim de se obter melhorias na qualidade do produto final. Os métodos atualmente disponíveis são demorados e onerosos, o que impossibilita o controle detalhado e preciso do processo de secagem para grande quantidade de matéria-prima.

### **3.3 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**

Na literatura são descritos alguns métodos não destrutivos utilizados na caracterização de materiais lignocelulósicos. Dentre esses métodos, a espectroscopia no modo de reflexão destaca-se por ser uma técnica simples, eficiente, não destrutiva, de rápida obtenção de resultados e possibilidade de análises on-line, demonstrando ferramenta adequada para a gestão e tomada de decisões no processo produtivo das indústrias (MUÑIZ et al., 2012).

A espectroscopia do infravermelho próximo, em inglês, Near-Infrared (NIR) Spectroscopy têm seu princípio de funcionamento baseado na medição da intensidade de absorção ou reflexão de radiação eletromagnética na região do infravermelho próximo, compreendida entre 750 a 2500 nm (Figura 1) (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985).

**Figura 1:** Espectro eletromagnético



Fonte: Adaptado de Araújo (2007).

A região do infravermelho próximo foi descoberta pelo astrônomo e músico inglês Frederick William Herschel, em 1800. Ao realizar o experimento Herschel expôs substâncias à uma luz branca dispersa por um prisma, em que consistia observar quanto cada cor proveniente dessa fonte luminosa contribuiria para o aumento da temperatura das substâncias expostas à ela. Porém, Herschel mesmo depois de analisar todas as cores da região do visível, continuou observando um aumento na temperatura do termômetro abaixo da cor vermelha, ou seja, região não visível ao olho humano, o que ele chamou de calor radiante (PASQUINI, 2018).

Os primeiros trabalhos que despertaram interesse no estudo da espectroscopia no infravermelho próximo foram liderados por Karl Norris, grupo de pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. Seus estudos iniciais visavam à procura de novos métodos para a determinação da umidade em produtos agrícolas. Além disso, o grupo teve grandes avanços na utilização da reflectância difusa para realização de medidas não destrutivas na região do infravermelho próximo, possibilitando trabalhar diretamente sobre as amostras, dispensando a necessidade de pré- tratamentos (PASQUINI, 2003).

No setor madeireiro, os primeiros trabalhos utilizando a espectroscopia no infravermelho e técnicas de análise multivariada foram direcionados para prever a composição química da madeira e propriedades do papel. Contudo, a espectroscopia no infravermelho próximo têm se destacado também na avaliação das propriedades físicas, anatômicas e mecânicas da madeira. Este fato se deve aos grandes avanços tecnológicos e

também à possibilidade de processos que melhoram os dados espectrais, fornecendo resultados de qualidade (SCHIMLECK et al., 2007).

### 3.3.1 Fundamentos da técnica NIR

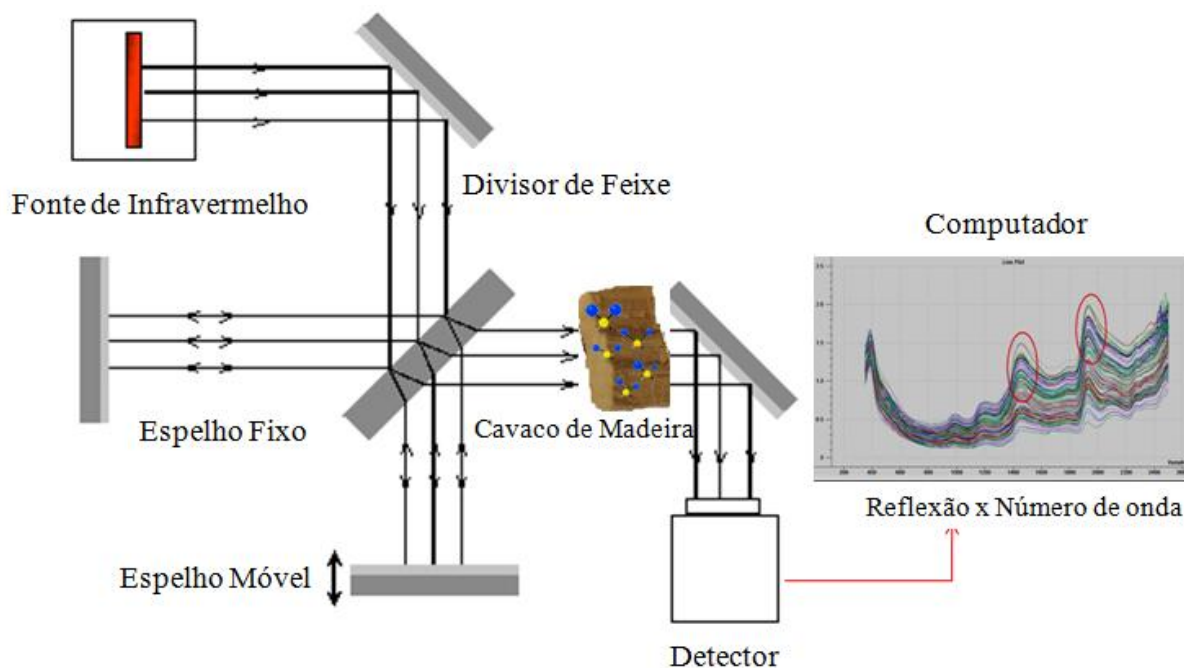
De acordo com a teoria quântica, a radiação eletromagnética é formada por fótons de energia, que ao incidir sobre uma amostra orgânica ocorre a interação, em que poderá ser absorvida, transmitida ou refletida. Porém, para que essa interação ocorra é necessário existir ressonância entre a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação das ligações químicas do material (BARBOSA 2007; PASQUINI, 2003). Dessa forma, o princípio da espectroscopia no NIR é a absorção seletiva da radiação eletromagnética pelos compostos químicos existentes na amostra que será estudada (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

A interação que ocorre entre a radiação eletromagnética e a matéria é característica dos átomos existentes nas moléculas do material, bem como da região do espectro envolvido, permitindo a identificação de diferentes compostos, principalmente com os grupos funcionais: O-H, N-H, C=O (PRINCE et al., 2001; BARBOSA, 2007; PAVIA et al., 2010).

As ligações que compõem as moléculas podem apresentar diferentes tipos de vibrações, podendo ser do tipo alongamento simétrico e assimétrico, tesoura, balanço, torção, abano de leque, dentre outros. Ao absorver radiação na região do infravermelho, a ligação sofre alterações no estado energético. Assim, o movimento dos átomos da ligação tem relação direta com a sua energia (BURNS; CIURCZAK, 2008).

O objetivo da espectroscopia no NIR é determinar quais são os grupos funcionais presentes no material em estudo. Os equipamentos utilizados nesta técnica são geralmente constituídos de quatro partes fundamentais: fonte luminosa; sistema de separação da luz policromática em função de diferentes comprimentos de onda; sistema para suporte das amostras e fotodetector (Figura 2). Assim, de acordo com o gráfico gerado é possível verificar a intensidade da radiação e a frequência de cada grupo funcional. Este gráfico é denominado de espectro de infravermelho, o qual permite, através do conhecimento prévio de análises por métodos convencionais, caracterizar grupos funcionais em lotes de amostra desconhecidas (NAES et al., 2002).

**Figura 2:** Esquema de um espectrômetro



Fonte: Adaptado pela autora (2018).

No espectro de infravermelho existe grande número de bandas de absorção que caracterizam a presença ou ausência de determinados grupos funcionais. De acordo com a frequência, intensidades de radiação, comprimento de onda e estrutura, os picos gerados no espectro podem ser caracterizados. Os picos fornecem informação sobre a natureza, ambiente químico e concentração de átomos e moléculas. A água, por exemplo, quando identificada nas bandas, encontram-se nos comprimentos de onda de 750, 980, 1400, 1900 e 2200 nm (PRINCE et al., 2001; BARBOSA, 2007).

Segundo Nisgoski (2005), os espectros da região do infravermelho próximo possuem algumas dificuldades de interpretações, pois além do elevado número de bandas existentes, ocorrem fortes sobreposições das mesmas. Porém, é nessa faixa do espectro que se tem informações sobre a molécula, pois a radiação absorvida pelo material é relacionada com sua propriedade de interesse. Contudo, nessas regiões ocorrem radiações intensas e detectores de alta eficiência que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído.

Os problemas encontrados nas linhas de base dos espectros e os ruídos gerados pela sobreposição de bandas podem ser amenizados com a aplicação da primeira ou segunda derivada. Esse processo permite corrigir as informações contidas ao longo dos diferentes comprimentos de onda (COSTA FILHO, 2003).

Para processar as análises, normalmente, são utilizadas as ferramentas estatísticas multivariadas, pois permitem analisar grande número de variáveis geradas nos espectros, classificar materiais, bem como, manipular e interpretar os dados obtidos (BLANCO; VILLARROYA, 2002; BARROS NETO, 2006).

### **3.3.2 Vantagens e desvantagens da técnica NIR**

A técnica utilizando a radiação eletromagnética, como toda técnica em estudo, para ser aplicada em ambiente industrial apresenta vantagens e desvantagens, pois poderá estar sujeita a diversas condições do local em que será utilizada, da propriedade a ser determinada, bem como do material em que será aplicada (COSTA et al. 2018).

A técnica NIR, quando comparada aos métodos convencionais, apresenta algumas vantagens, pois é uma técnica rápida (cerca de um minuto por amostra), não destrutiva, não invasiva, é adequada para uso em linha de produção, pode ser aplicada em qualquer molécula que apresente, especialmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H e C = O, e exige preparo mínimo da amostra (PASQUINI, 2003).

O uso da técnica NIR está aliada à procedimentos matemáticos e estatísticos que auxiliam na identificação, classificação e predição de componentes de interesse, permitindo ao usuário extrair um conjunto de informações relevantes para cada estudo, seja qualitativo ou quantitativo (BLANCO et al., 1999). Portanto, a técnica NIR têm se destacado em vários segmentos industriais, como agricultura, combustível fóssil, biocombustível, indústria de polímeros, fármacos e indústria têxtil ( PASQUINI, 2018).

A espectroscopia no NIR, como toda técnica analítica, apresenta algumas desvantagens como a dependência de métodos destrutivos para realizar a calibração, necessitando de tempo maior para a realização das análises, pois a calibração utiliza dados laboratoriais de métodos convencionais para relacionar com os dados espectrais do material (BUNING-PAFAUE, 2003). Segundo Hein, Lima e Chaix (2009), outra desvantagem está na sensibilidade da técnica às variações do ambiente como temperatura e umidade relativa do ar, podendo ocasionar alterações na eficiência dos resultados. Já no que diz respeito as amostras, os resultados também podem ser prejudicados devido as variações quanto à granulometria, umidade e heterogeneidade. Contudo, a aplicação de tratamento nos dados espectrais podem amenizar estes problemas.

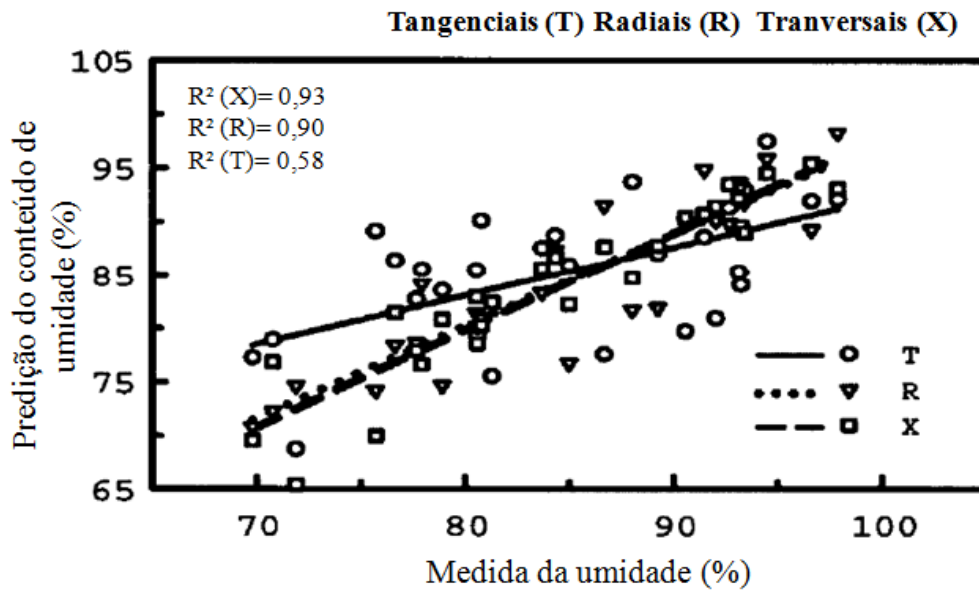
### 3.3.3 Aplicação da espectroscopia no NIR em madeira

A espectroscopia no NIR têm se tornado cada vez mais importante em pesquisas que utilizam como matéria-prima a madeira. Muitos pesquisadores relataram que esta é uma técnica moderna e uma ferramenta útil para avaliar as propriedades químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira (TSUCHIKAWA; SCHWANNINGER, 2013). Dentre as propriedades físicas da madeira, a densidade básica, umidade e retratibilidade são as propriedades que mais se destacam, sendo importantes na maior parte das aplicações industriais (HAYGREEN; BOWYER, 1989).

Defo, Taylor e Bond (2007) aplicaram a espectroscopia no NIR associada à técnicas estatísticas multivariadas para prever a umidade em madeira de carvalho vermelho (*Quercus coccinea*). As amostras foram preparadas a partir de madeira serrada recém-adquirida de uma serraria no leste do Tennessee. Espectros no NIR foram coletados na face tangencial, radial e transversal das amostras. Em geral, os espectros coletados nas superfícies transversais e radiais apresentaram coeficiente de determinação do modelo da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ) e erro padrão da validação cruzada (RMSECV) com melhores estatísticas ( $R^2_{cv}=0,93$ ; RMSECV=2,9%), ( $R^2_{cv}=0,90$ ; RMSECV=3,6%), respectivamente (Figura 3). Assim, os autores concluíram que a espectroscopia no NIR tem grande potencial para ser aplicada na medição rápida da umidade em madeiras de carvalho vermelho, principalmente utilizando a superfície transversal



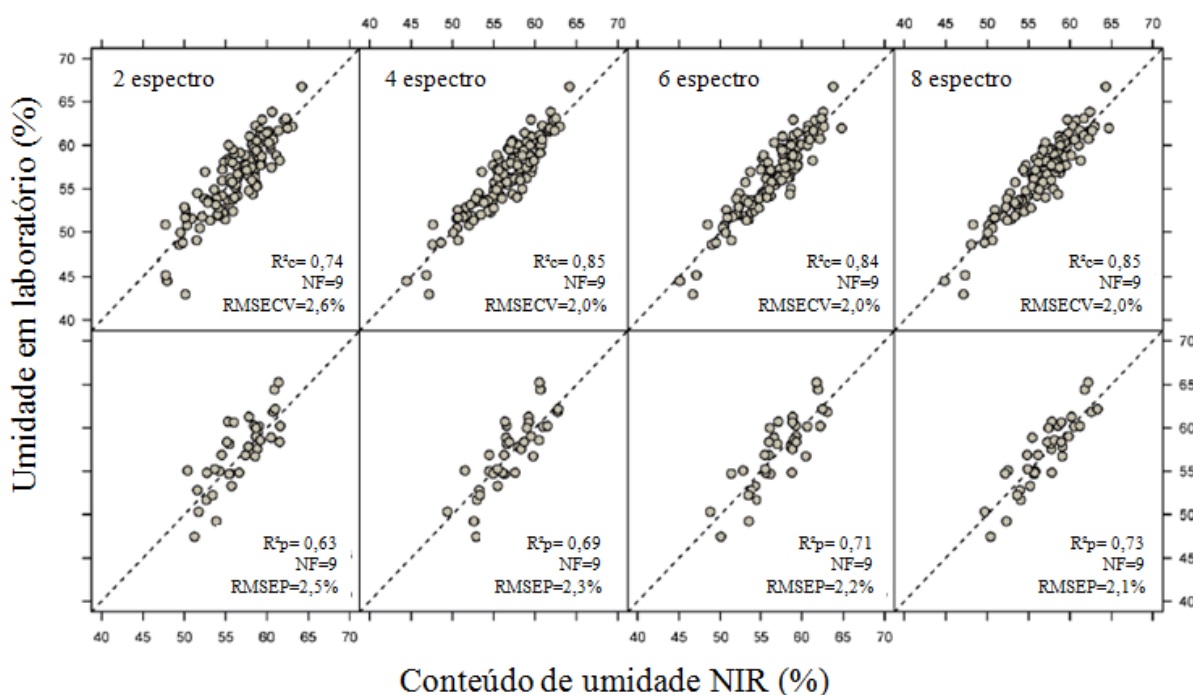
**Figura 3:** Médias das variações dos valores de referência e preditos no NIR capturados a partir das faces tangenciais (T), radiais (R) e transversais (X).



Fonte: Defo; Taylor; Bond (2007).

Mora et al. (2011) utilizaram a espectroscopia no NIR para determinação da umidade em toras de madeira de *Pinus taeda*. Para o estudo foram analisados um total de 219 discos de madeira, com idade variando entre 13 e 19 anos. Os espectros foram obtidos a partir da superfície transversal dos discos de madeira verde. Os modelos de calibração e validação apresentaram resultados satisfatórios para a estimativa da umidade da madeira com  $R^2$  de 0,85. Além disso, foi possível observar que o número de espectros por disco de madeira poderia ser reduzido para quatro leituras, porém maiores reduções aumentaram consideravelmente os erros de previsão (Figura 4)

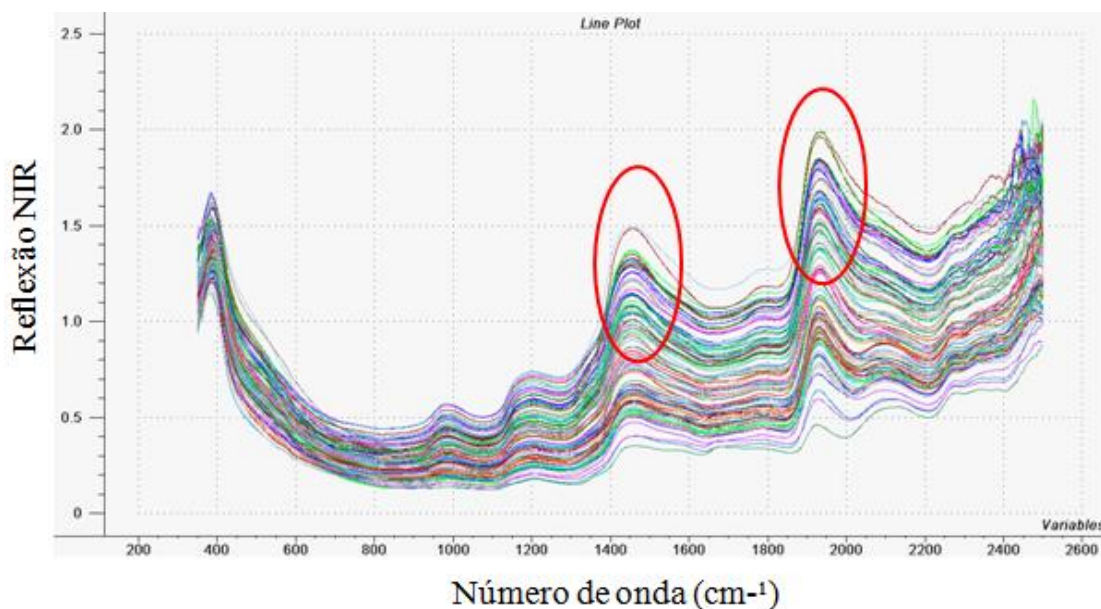
**Figura 4:** Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIR de acordo com o número de espectros.



Fonte: Mora et al., (2011).

Zhang et al. (2011) utilizaram a espectroscopia no NIR para estimar a umidade da madeira de pinho coreano (*Pinus koraiensis*). Foram selecionados sete comprimentos de onda e a estatística utilizada foi análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). A partir das análises dos espectros originais do estudo, foi possível concluir que o NIR é uma ferramenta útil e rápida para a estimativa da umidade da madeira de pinho coreano ( $R^2= 0,98$ ;  $RMSEP= 0,0465$ ), e o modelo que apresentou resultados mais adequado na gama de 1000 a 2100 nm, com dois picos de absorção nos comprimentos de onda de 1450 e 1930 nm (Figura 5), sendo que a absorção no NIR aumenta à medida que aumenta o comprimento de onda e o teor de água. Os picos ocorreram devido ao maior teor de água nessa faixa, proveniente da combinação de estiramento O-H e de deformação O-H.

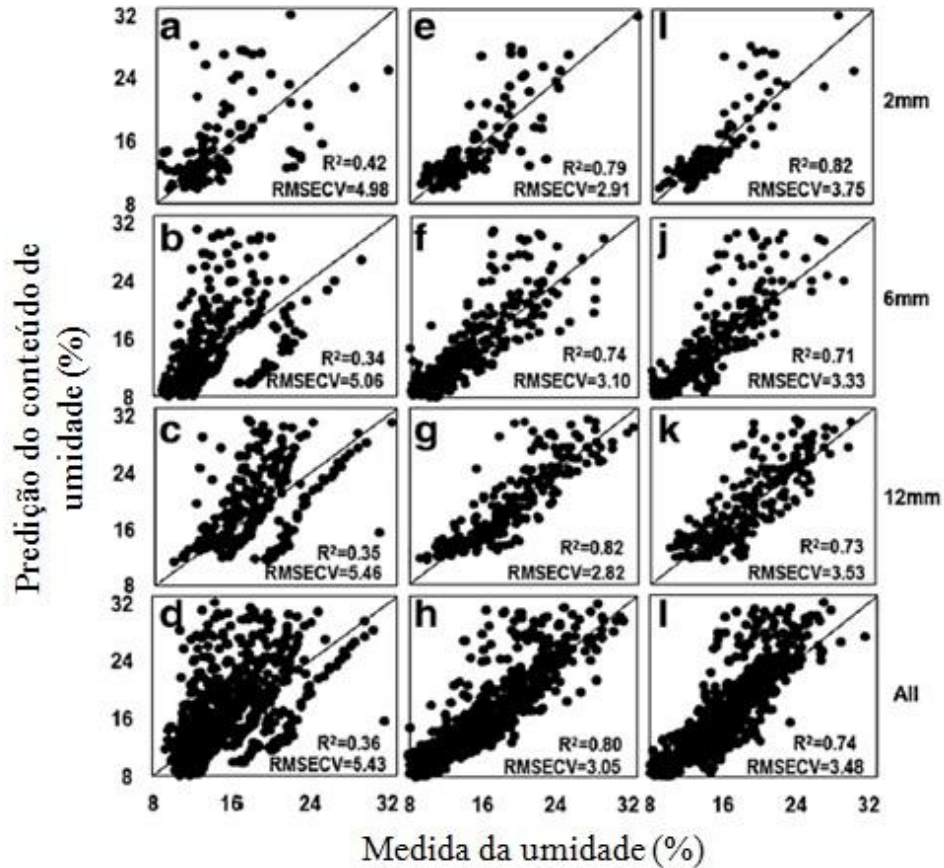
**Figura 5:** Espectros no infravermelho próximo da umidade da madeira de pinho coreano.



Fonte: Zhang et al. (2011)

Tham, Inagaki e Tsuchikawa (2017) utilizaram um método capacitivo e a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para prever simultaneamente a densidade e umidade de amostras de madeira. A precisão da predição de ambos os métodos foi investigada individualmente por análises multivariadas. A capacidade e a absorvância em dois comprimentos de onda na faixa NIR foram combinadas para prever as propriedades pelos modelos específicos. Todas as combinações de comprimentos de onda na faixa de 908-1676 nm foram testadas, e a melhor combinação que produziu o maior coeficiente de determinação foi selecionada. Este novo método mostrou uma forte relação entre os dados preditos e medidos, independente da espessura da amostra e das espécies de madeira. A precisão da predição das amostras de madeira a partir de madeira verde para condições anidra mostrou resultados promissores, com coeficiente de validação cruzada ( $R^2_{cv} = 0,80\%$ ), erro padrão de validação cruzada ( $RMSE_{cv} = 25,7\%$ ) e desvio residual preditivo ( $RPD = 2,22\%$ ) para umidade. Abaixo do ponto de saturação da fibra para condição anidra, o valor de  $R^2_{cv}$  foi ligeiramente menor na predição da umidade, mas o  $RMSE_{CV}$  diminuiu significativamente (máximo 5,46%) em comparação com o intervalo de umidade do ponto saturado (máximo de 39,56%). Esses resultados foram consideravelmente melhores do que aqueles obtidos pela modelagem do método capacitivo ou NIR individualmente. Os resultados sugerem a possibilidade de um novo dispositivo combinando ao método capacitivo e a espectroscopia NIR para prever densidade e umidade com maior precisão (Figura 6).

**Figura 6:** Relação entre valores medidos e preditos pelos três métodos de análise: regressão linear múltipla utilizando método capacitivo (a, b, c, d), regressão de mínimos quadrados parciais utilizando espectroscopia no NIR (e, f, g, h), e regressão linear múltipla, combinando o método capacitivo com a técnica NIR em dois comprimentos de onda (i, j, k, l) com umidade decrescente do ponto de saturação das fibras para condição anidra.

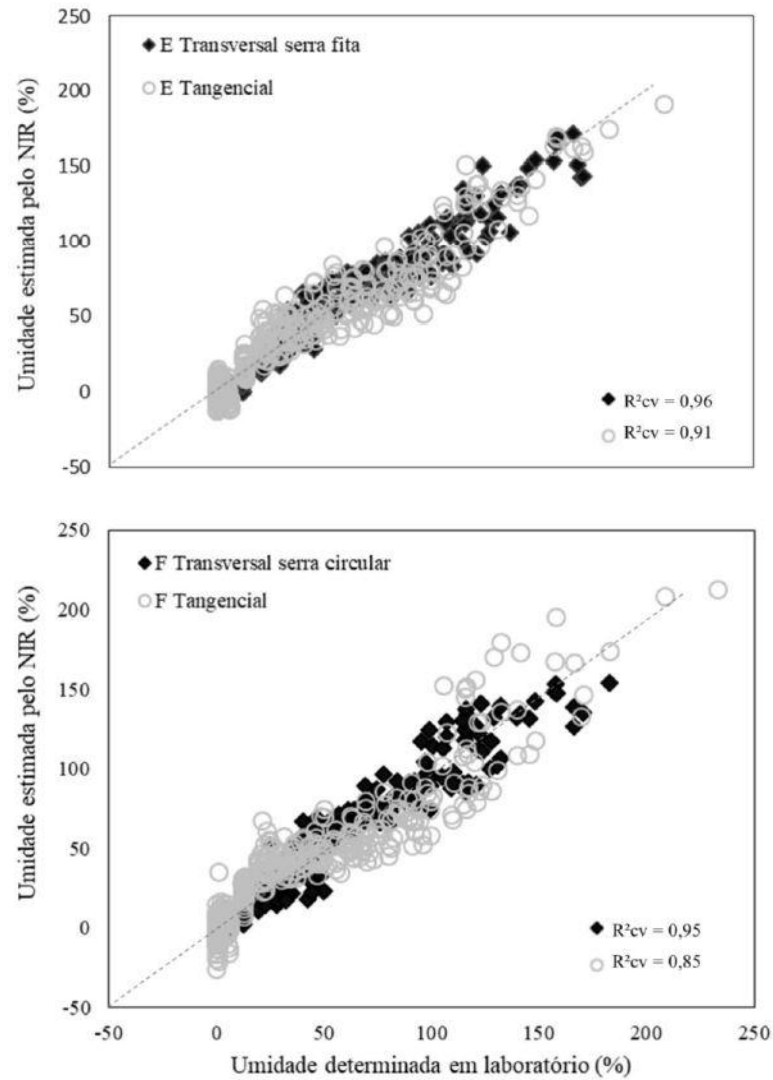


Fonte: Tham; Inagaki; Tsuchikawa (2017).

Santos (2017) estudou a aplicação da espectroscopia no NIR no desenvolvimento de modelos para o monitoramento da desorção de água em amostras prismáticas de madeira de *Eucalyptus*. Os corpos de prova tiveram suas massas determinadas e espectros no NIR medidos em 10 etapas de secagem, desde a condição saturada até a condição anidra. Os espectros foram obtidos por meio de esfera integradora e por fibra óptica nas faces tangencial e radial, além da face transversal dos corpos de prova usinada por serra circular e de fita. Os valores de umidade da madeira foram correlacionados com os espectros no NIR. O melhor modelo global para estimativa da umidade da madeira foi gerado a partir de espectros obtidos na face transversal usinada pela serra fita na via esfera de integradora ( $R^2_{cv} = 0,96$  e  $RMSECV = 8,64\%$ ) (Figura 7). A partir da face transversal usinada por serra fita a faixa de umidade que apresentou o melhor desempenho no NIR tanto no percentual de classificações

corretas como na determinação de umidade foi a de 0 a 40%. A esfera de integração e a face transversal ou radial são as mais indicadas para medir espectros NIR, principalmente em madeiras com umidades de 0 a 40% a fim de gerar modelos para estimativa da umidade da madeira de *Eucalyptus*.

**Figura 7:** Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração e fibra ótica.

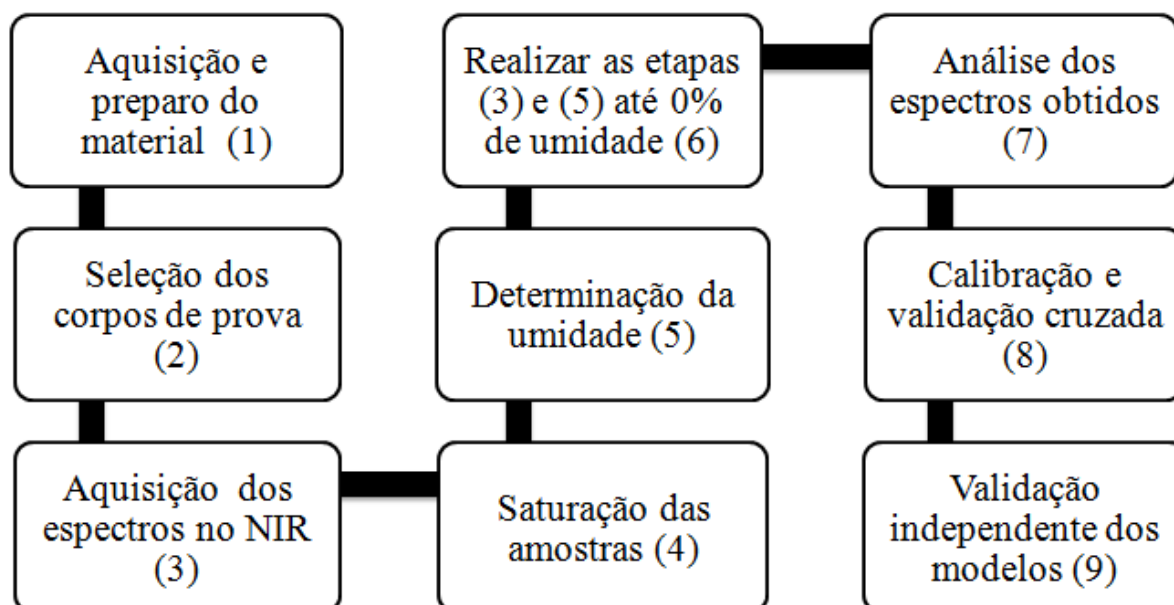


Fonte: Santos (2017).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 8 está representando um fluxograma resumido das etapas realizadas no trabalho que serão descritas a seguir.

**Figura 8:** Fluxograma das etapas realizadas no presente estudo.



Fonte: Da autora (2018).

### 4.1 Origem do material vegetal e preparação das amostras

As amostras utilizadas na pesquisa foram 40 cavacos de madeira provenientes de árvores de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, de idades e tamanhos variados, fornecidos pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizada em Minas Gerais.

Após as amostras chegarem ao laboratório de biomateriais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), as mesmas foram acondicionadas em câmaras climáticas à  $20\pm 1^\circ\text{C}$  de temperatura e  $60\pm 2\%$  de umidade relativa do ambiente, com o intuito de estabilizar a umidade dos corpos de prova em 12%. Em seguida, esses materiais passaram por uma etapa de seleção, na qual aqueles que apresentaram imperfeições que poderiam comprometer a sua utilização foram descartados do estudo.

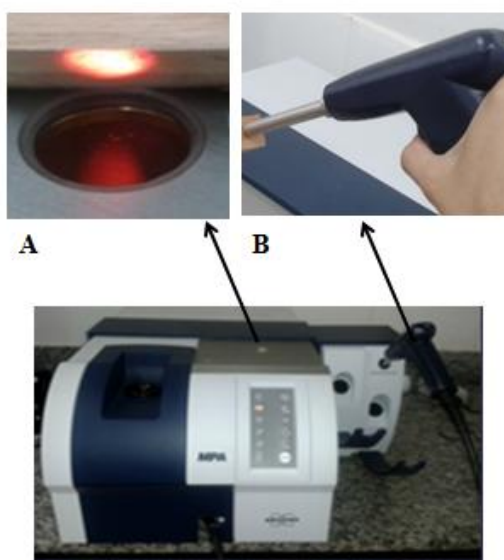
Foram selecionados 40 corpos de provas, que posteriormente tiveram suas massas aferidas. A seleção foi realizada de acordo com os cavacos que apresentaram melhores condições em suas superfícies para aquisição dos espectros.

Na sequência, os corpos de provas foram submetidos à saturação, na qual inicialmente foi aplicado vácuo intermitente a frio em um dessecador, com o auxílio de uma bomba a vácuo. Este processo foi realizado com o intuito de acelerar a retirada de ar existente dentro dos cavacos de madeira, garantindo que ao fim do processo tivesse apenas água dentro de seus capilares. Posteriormente, os materiais foram colocados em recipiente com água até submersão, onde ficaram por 30 dias. Nesse período a água foi trocada semanalmente, a fim de mantê-la sempre limpa.

#### 4.2 Aquisição dos espectros no NIR

A aquisição espectral foi realizada em modo de reflexão difusa por meio de um espectrômetro baseado em transformada de Fourier (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, model: MPA) em conjunto com o programa OPUS versão 7.0. O espectrômetro possui duas vias de aquisição: A) esfera de integração e B) fibra ótica, como mostra a Figura 9. Os espectros foram capturados na região do infravermelho próximo, abrangendo a faixa de  $12,500$  a  $3,600\text{ cm}^{-1}$  ( $800$  a  $2.780\text{ nm}$ ), com resolução espectral de  $3.87\text{ cm}^{-1}$  e 32 scans para leitura. Como referência para calibrar a absorção de radiação eletromagnética do infravermelho próximo, foi empregada uma base com superfície banhada a ouro, equipamento presente no espectrômetro.

**Figura 9:** Espectrofotômetro no NIR baseado em transformada de Fourier composto por duas vias de aquisição: esfera integradora (A) e fibra ótica (B).



Fonte: Da autora (2018).



A esfera integradora e a fibra ótica são compostas pelos seguintes componentes: fonte NIRS, roda de filtros, interferômetro, detector e sonda de fibra ótica ou de esfera de integração. A esfera integradora possui um sistema de detecção de sulfureto de chumbo, o qual recebe o raio incidente após a reflexão na amostra. Pode ser utilizada para aquisição de espectros em amostras sólidas ou em pó, e o método de medição usado é o da reflexão difusa. Já a fibra ótica pode ser utilizada para amostras líquidas, sólidas ou em pó e o método de medição pode ser de transmitância ou refletância.

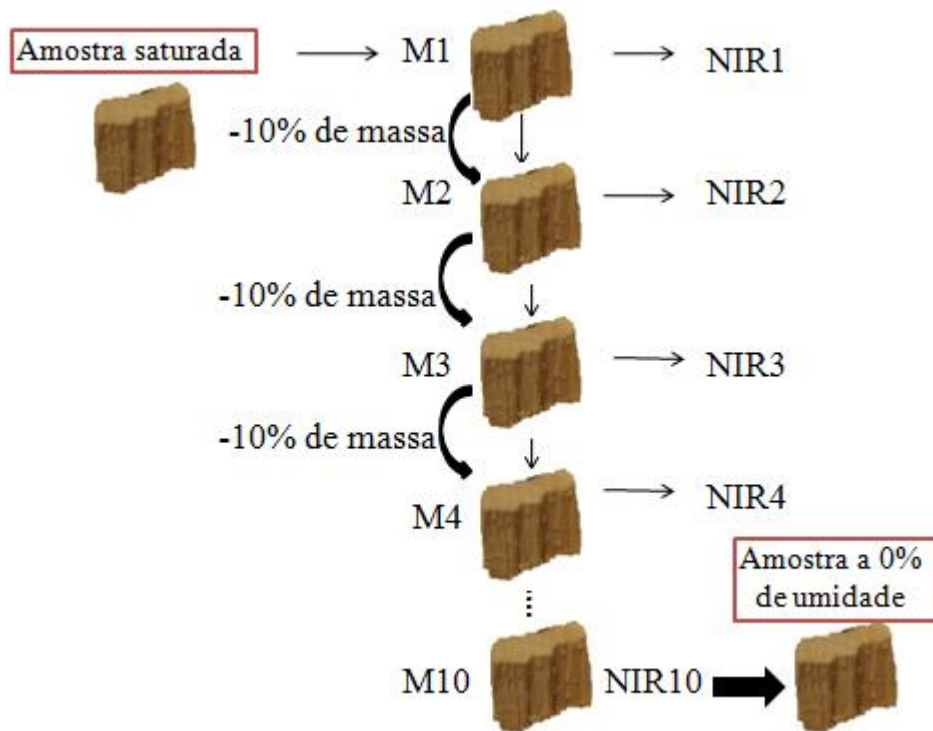
Os espectros foram capturados utilizando fibra ótica na face longitudinal e transversal do material. Na via de aquisição esfera de integração não foi possível adquirir os espectros em ambas as faces. A face transversal não foi utilizada, principalmente devido à dificuldade de posicionar a amostra no equipamento.

#### **4.3 Determinação da umidade**

A umidade foi determinada em 10 etapas de secagem, para isso foi utilizado o método gravimétrico, preconizado pela norma NBR 14929 (ABNT, 2003). Em princípio os corpos de prova foram saturados e sua secagem até a umidade de equilíbrio foi realizada de forma natural, monitorando a umidade a cada perda de 10% de massa em função da massa inicial. Após chegar à umidade de equilíbrio, aproximadamente 12%, os mesmos foram levados para estufa à  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  dando continuidade ao processo de monitoramento da perda de massa, que ocorreu até os cavacos atingirem condição anidra. Dessa forma, os 40 corpos de prova foram avaliados 10 vezes durante a secagem e, para isso, foi necessário realizar o controle constante da perda de massa, como mostra Figura 10.



**Figura 10:** Etapas de monitoramento da perda de massa dos cavacos de madeira da condição saturada à condição anidra.



Fonte: da autora (2018).

#### 4.4 Estatística multivariada

A análise por componentes principais (PCA) é um dos métodos mais utilizados para análise de informação, pois possui a capacidade de interpretar dados a partir da correlação entre diversas variáveis medidas. Ao aplicar um algoritmo de PCA nos espectros no infravermelho, por exemplo, o conjunto de dados originais é substituído por um novo conjunto de variáveis denominadas de Componentes Principais (CPs). A principal vantagem é que nas CPs, geralmente concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo assim a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa de informações químicas (FERREIRA, 2002).

Para ajuste dos modelos, foi utilizada análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*) para associar informações espectrais com a umidade determinada pelo método convencional. Todo processo foi aplicado nas diferentes superfícies do corpo de prova (longitudinal e transversal), considerando a utilização das duas vias de aquisição do

espectrômetro (esfera integradora e fibra ótica). Para o processamento das análises foi utilizado o programa *Chemoface* versão 9.61 (NUNES et al., 2012).

Os modelos foram ajustados ao número de seis variáveis latentes, visto que de acordo com o valor adotado o erro padrão da validação cruzada (RMSE<sub>cv</sub>) tende a diminuir, enquanto o coeficiente de determinação da validação cruzada (R<sup>2</sup><sub>cv</sub>) tende a aumentar.

As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais e dos espectros tratados matematicamente pelo método da primeira derivada, sendo feita também a exclusão do número de ondas de 9000 a 12000 cm<sup>-1</sup>. Esses processos tiveram como propósito eliminar os ruídos e melhorar a qualidade do sinal da calibração. Para validação dos modelos da calibração, foi utilizado o método da validação cruzada e independente.

A face e via de aquisição que apresentaram os resultados estatísticos mais adequados foi submetida à análise de discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), realizando a classificação da umidade utilizando validação cruzada. As amostras foram agrupadas em três diferentes classes:

Classe 1) amostras com umidades inferiores a 40%;

Classe 2) umidades na faixa de 40-80%;

Classe 3) umidades superiores a 80%.

Regressões baseadas em PLS foram realizadas para estimativa de valores contínuos em cada uma das três categorias. O modelo que gerou a estimativa com o valor mais alto das três classes foi considerado indicador da categoria a que pertencia à amostra analisada. Após a validação cruzada, foi realizada a validação independente dos modelos.

#### **4.5 Critérios para a seleção da calibração**

Os seguintes critérios foram adotados para selecionar os melhores modelos preditivos, a saber:

- 1) Coeficiente de determinação do modelo da validação cruzada (R<sup>2</sup><sub>CV</sub>).
- 2) Número de variáveis latentes usadas na calibração (LV).
- 3) Erro padrão da validação cruzada (RMSE<sub>CV</sub>).
- 4) Relação de desempenho do desvio padrão (RPD).

O R<sup>2</sup><sub>CV</sub> indica o grau de relação entre os valores de referência obtidos pelos métodos convencionais e os valores preditos nos modelos gerados, devendo se aproximar de 1. O RMSEC mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse

em um lote de amostras desconhecidas, ou seja, amostras que sejam diferentes das que compõem o lote de calibração.

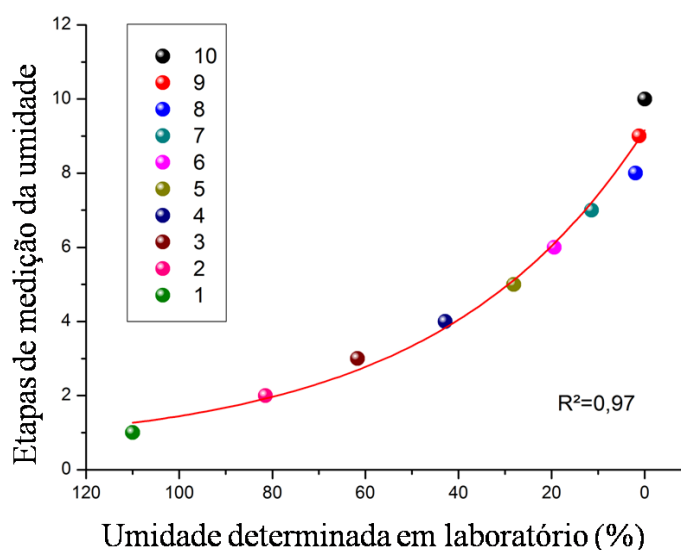
O RPD tem como objetivo identificar a precisão da calibração e é a relação entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da validação cruzada (RMSECV). De acordo com Soberings e Williams (1993), calibrações com valores de RPD entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias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

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Dados de referência

As amostras de cavacos de *Eucalyptus sp.* apresentaram umidade média de 35,81%, variando entre 0 a 148,65%, com coeficiente de variação de 104,79% (Figura 11). Os valores foram determinados em laboratório desde a condição saturada até a condição anidra.

**Figura 11:** Valores de umidade determinados em laboratório desde a condição saturada até a condição anidra.



Fonte: Da autora (2018).

Tomazello Filho et al. (2005) estudaram diferentes espécies de *Eucalyptus*, aos 16 anos de idade, provenientes de plantio experimental localizado no estado de São Paulo. Na determinação da umidade, os autores obtiveram valores variando de 62,00 a 102,00%. Os valores obtidos pela estatística descritiva do presente estudo se diferenciaram de outros trabalhos encontrados na literatura, uma vez que neste estudo as umidades foram determinadas em condições laboratoriais controladas e sua umidade foi medida desde a condição saturada até a condição anidra, o que elevou o coeficiente de variação.

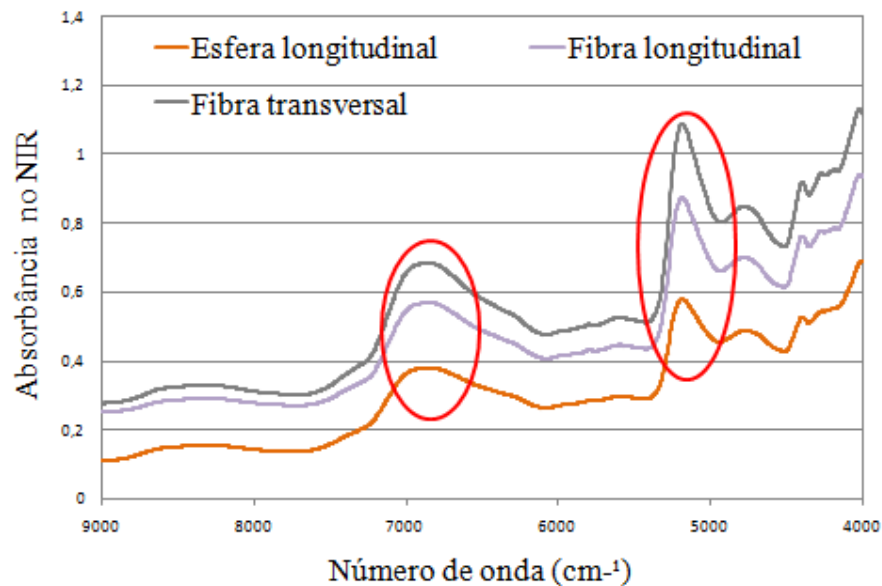
Segundo Camargo, Silva e Costa (2015), a umidade constante dos cavacos de madeira facilita as operações no processo de polpação e permite produzir uma polpa mais uniforme. A umidade adequada é em torno de 45-55%, pois a água atua como barreira para a penetração de água no interior da madeira, no entanto os íons ativos são facilmente recebidos por difusão.

Biermann (1996) enfatiza a importância do controle de umidade nos processos de obtenção de polpa celulósica, visto que muitas vezes os reagentes utilizados são calculados sobre a massa.

## 5.2 Espectros no NIR

Na Figura 12 é possível observar espectros de diferentes faces adquiridos no NIR por modo de reflexão difusa a partir da esfera integradora (face longitudinal) e da fibra ótica (face longitudinal e transversal).

**Figura 12:** Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição nas duas faces da madeira.

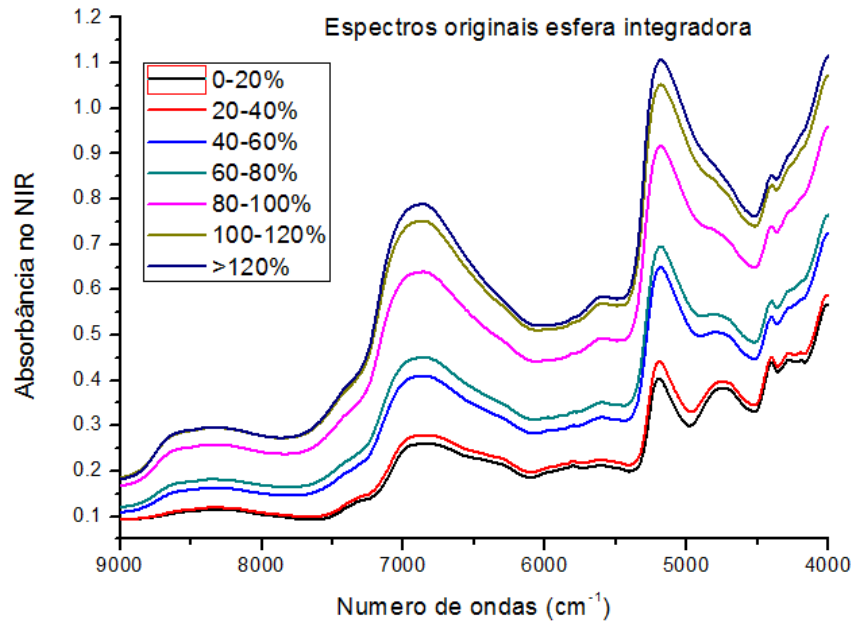


Fonte: Da autora (2018).

Os espectros, coletados a partir de ambas as vias de aquisição, apresentaram determinada separação de acordo com a face em que foi realizada a aquisição dos mesmos, sendo que isso provavelmente ocorreu devido à diferença na disposição dos elementos anatômicos da amostra nas diferentes faces (longitudinal e transversal).

Nas Figuras 13 e 14 é possível observar os espectros separados por classes de umidade adquiridos pelo NIR por modo de reflexão difusa, a partir da esfera integradora com e sem tratamento da primeira derivada.

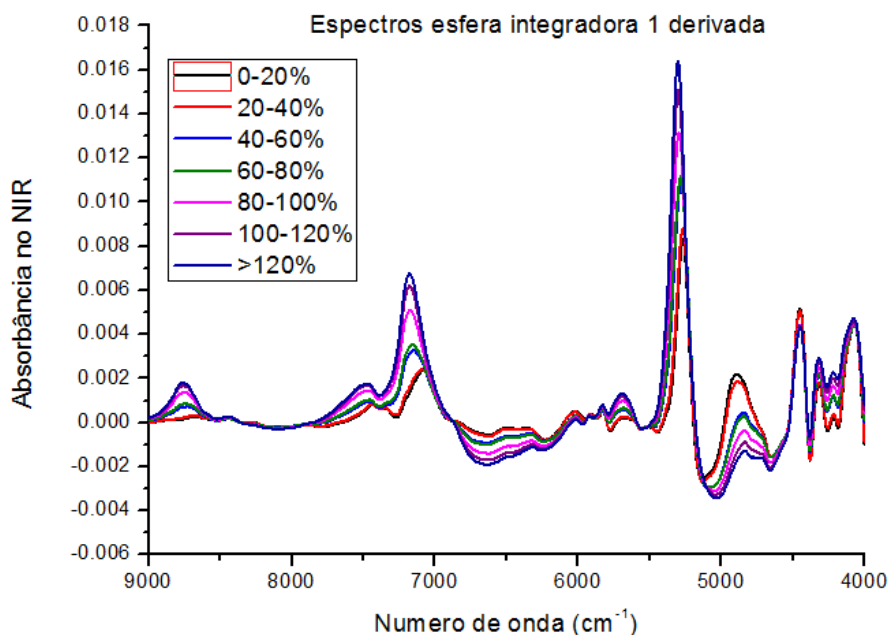
**Figura 13:** Espectros de reflexão difusa obtidos pela via de aquisição esfera integradora na face longitudinal dos cavacos de madeira em função de diferentes classes de umidade sem aplicação da primeira derivada.



Fonte: Da autora (2018).

De acordo com a Figura 13 à medida que aumenta a umidade, ocorre aumento nos picos dos espectros, decorrente da maior quantidade de água que irá interagir com a radiação eletromagnética.

**Figura 14:** Espectros de reflexão difusa obtidos pela via de aquisição esfera integradora na face longitudinal dos cavacos de madeira em função de diferentes classes de umidade com aplicação da primeira derivada.



Fonte: Da autora (2018).

Os espectros originais coletados a partir da via de aquisição esfera integradora apresentaram determinada separação de acordo com as classes de umidades em que foi realizada a aquisição dos mesmos. Porém, quando submetidos ao tratamento da primeira derivada não houve grande separação, assim várias classes de umidades ficaram sobrepostas.

Picos de absorção podem ser observados nas Figuras 12 e 13 no comprimento de onda de aproximadamente  $7000\text{ cm}^{-1}$  e  $5100\text{ cm}^{-1}$  ou (1428 nm e 1960 nm). Esses picos de absorção condizem com os resultados obtidos por Watanabe et al. (2011) que encontraram maior absorção no comprimento de onda de 1430 e 1910 nm. Esses picos de absorção se encontram associados à água, uma vez que indicam vibrações características de grupos hidroxilas - OH, que aumenta com o aumento da umidade.

### 5.3 Análise de componentes principais (PCA)

As análises dos componentes principais (PCA) foram realizadas com espectros originais obtidos por meio das duas vias de aquisição (esfera integradora e fibra ótica) nas faces longitudinal e transversal dos cavacos de madeira, em dez classes de umidades

diferentes, para realizar avaliação prévia do comportamento dos espectros e possível separação das amostras de acordo com as dez faixas de umidade obtidas.

A Tabela 1 informa o quanto cada componente principal explicou as variáveis a partir da via de aquisição esfera integradora na face longitudinal e fibra ótica nas faces longitudinal e transversal. Enquanto que as Figuras 15 e 16 mostram os scores das amostras nas diferentes faces dos cavacos de madeira pela via de aquisição esfera integradora e fibra ótica, em dez classes de umidades diferentes.

**Tabela 1:** Componente principal a partir da via de aquisição esfera integradora e fibra ótica de acordo com a face da madeira.

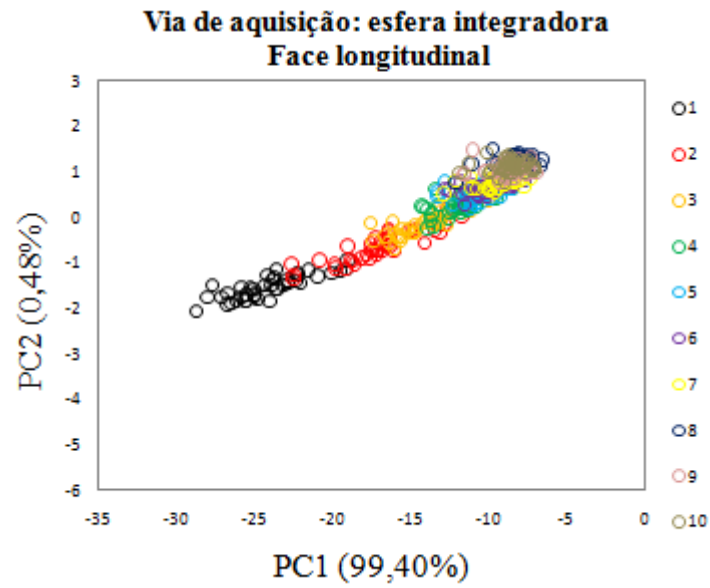
<b>Via de aquisição</b>	<b>Face</b>	<b>PC1 (%)</b>	<b>PC2 (%)</b>	<b>Total (%)</b>
Esfera	Longitudinal	99,40	0,48	99,88
	Longitudinal	99,56	0,34	99,90
Fibra	Transversal	99,35	0,50	99,85

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

Fonte: Da autora (2018).



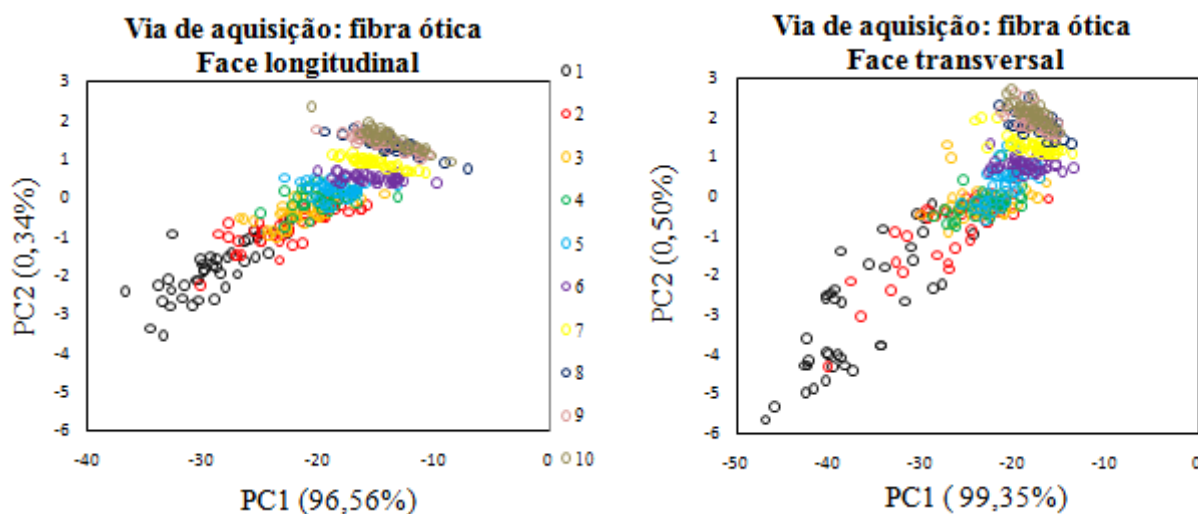
**Figura 15:** Scores das amostras na face longitudinal dos cavacos de madeira pela via de aquisição esfera integradora em dez classes de umidades diferentes.



Fonte: Da autora (2018).

Analisando os scores da Figura 15, que apresenta diferentes umidades via esfera integradora na face longitudinal dos cavacos da madeira, nota-se separação das amostras de acordo com suas umidades, embora apresentando algumas sobreposições.

**Figura 16:** Scores das amostras na face longitudinal e transversal dos cavacos de madeira pela via de aquisição fibra ótica em dez classes de umidades diferentes.



Fonte: Da autora (2018).

Os scores da via de aquisição fibra ótica, face longitudinal e transversal, dos cavacos de madeira não conseguiram separar as umidades de maneira objetiva. No entanto, a face longitudinal conseguiu realizar melhor separação das amostras em relação à face transversal, porém ocorreram diversas sobreposições indicando similaridades espectrais entre as mesmas.

Observando as Figuras 15 e 16 nota-se que em todas as faces e nas duas vias de aquisição ocorreram sobreposições, no entanto, visualmente a esfera integradora na face longitudinal conseguiu diferenciar melhor as amostras com diferentes umidades, gerando menos sobreposições. Ao analisar as figuras pode-se perceber também que as amostras mais secas conseguiram um melhor agrupamento em relação às amostras mais úmidas.

#### 5.4 Modelo PLS-R para umidade

Calibrações e validações cruzadas foram realizadas utilizando análise de regressão dos mínimos quadrados parciais para a obtenção dos modelos para estimativa da umidade dos cavacos de madeira (Tabela 2) a partir dos espectros originais e tratados matematicamente pelo método da primeira derivada, utilizando seis variáveis latentes.

**Tabela 2:** Calibrações e validações cruzadas para estimativa da umidade em cavacos de madeira.

Modelo	Via de aquisição	Face	Trat.	R <sup>2</sup> cal	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	RPD
1	Esfera	Long	-	0,95	7,54	0,95	7,78	4,82
2			1ºd	0,96	6,79	0,96	7,15	5,24
3	Fibra	Long	-	0,94	9,086	0,93	9,38	4,00
4			1ºd	0,94	9,170	0,93	9,61	3,90
5		Tranv	-	0,90	11,30	0,89	11,60	3,23
6			1ºd	0,90	11,29	0,90	11,86	3,16

Trat – tratamento matemático; (-) – dados originais; 1ºd – primeira derivada; R<sup>2</sup>c – coeficiente de determinação da calibração; RMSEc – erro padrão da calibração; R<sup>2</sup>cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSEcv – erro padrão da validação; RPD – relação de desempenho do desvio padrão; Long – face longitudinal; Trans –face transversal.

Fonte: Da autora (2018).

De acordo com a Tabela 2, a face longitudinal ofereceu melhores estimativas de umidade nos cavacos de madeira a partir das duas vias de aquisição, sendo que na esfera integradora, a face longitudinal com tratamento da primeira derivada, gerou o melhor modelo, enquanto que na fibra ótica obteve o melhor modelo na face longitudinal a partir dos espectros originais. Os espectros adquiridos pela esfera integradora submetidos ao tratamento da primeira derivada forneceram melhores estimativas para os modelos de calibração e validação. Martens e Tormod (1989) afirmam que os tratamentos matemáticos visam melhorar a qualidade do sinal e reduzir os ruídos. Porém observa-se que não houve melhora nos espectros dos cavacos via fibra ótica tratados com a primeira derivada.

A face transversal apresentou menor desempenho nas calibrações e validações cruzadas via fibra ótica, fornecendo coeficiente de determinação da validação cruzada de R<sup>2</sup>cv= 0,90, erro padrão RMSEcv= 11,86 e RPD= 3,16% . Visto que o resultado de 3,16% do RPD obtido por meio da fibra ótica na face transversal foi o menor encontrado no estudo, este ainda é considerado satisfatório, indicando que o modelo pode ser utilizado. No entanto, a face transversal, de maneira geral, forneceu estatísticas com menor precisão quando comparada à face longitudinal nas duas vias de aquisição.

A face longitudinal apresentou bom desempenho nas duas vias de aquisição, sendo que na esfera de integração o melhor modelo foi produzido pela via de aquisição esfera integradora com o tratamento da primeira derivada, resultando no R<sup>2</sup>cv de 0,96, RMSEcv de 7,15% e RPD de 5,24% . Enquanto que os modelos obtidos a partir da fibra ótica na face

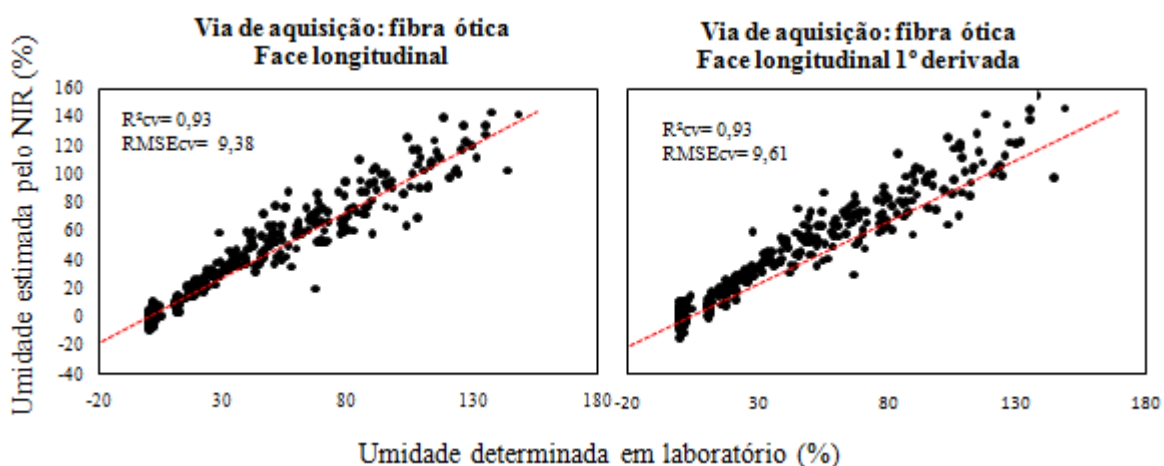
longitudinal sem o tratamento da primeira derivada forneceu as melhores estatísticas com  $R^2_{cv}$  de 0,94,  $RMSE_{cv}$  de 9,38% e RPD de 4,00%.

De modo geral, percebe-se que o modelo gerado pela via de aquisição esfera integradora obteve melhores estatísticas que os modelos gerados pela fibra ótica. Deste modo, essa via torna-se mais indicada para adquirir espectros a fim de estimar umidade em cavacos de madeira. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao fato da esfera integradora apresentar maior área superficial quando comparada com a fibra ótica.

A face que apresentou melhores resultados, em ambas as vias de aquisição, foi a longitudinal. Esse resultado diferenciou de alguns autores, como Defo, Taylor e Bond (2007) que utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo para determinar a umidade de *Quercus* spp. (carvalho vermelho) por meio de espectros coletados na face radial, tangencial e transversal. Ao compararem a previsão dos modelos gerados nas diferentes faces, os autores perceberam que a face transversal foi a que obteve o melhor desempenho. Essa diferença de resultados pode ter ocorrido devido à matéria-prima dos autores serem discos de madeira, enquanto a utilizada no estudo é madeira em formas de cavacos.

As Figuras 17 e 18 demonstram a relação entre umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório via fibra ótica, na face longitudinal e transversal, com e sem tratamento da primeira derivada.

**Figura 17:** Umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório via fibra ótica, na face longitudinal, sem e com tratamento da primeira derivada.

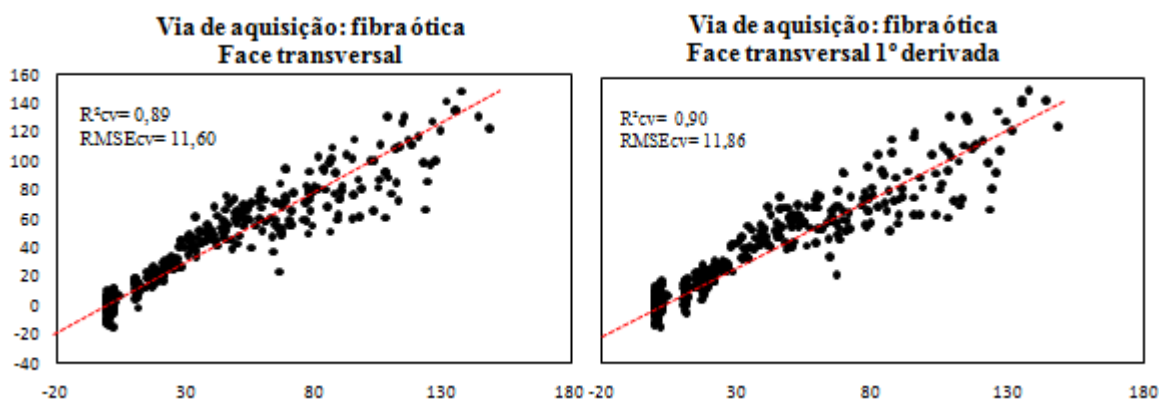


Fonte: Da autora (2018).

A Figura 17 mostra boa correlação entre o valor predito pelo NIR e determinado em laboratório na face longitudinal via aquisição fibra ótica, sem e com o tratamento da primeira

derivada. No entanto, com o tratamento da primeira derivada o erro padrão do coeficiente de variação aumentou, não mostrando eficiência para o tratamento dos espectros.

**Figura 18:** Umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório via fibra ótica, na face transversal, sem e com tratamento da primeira derivada.



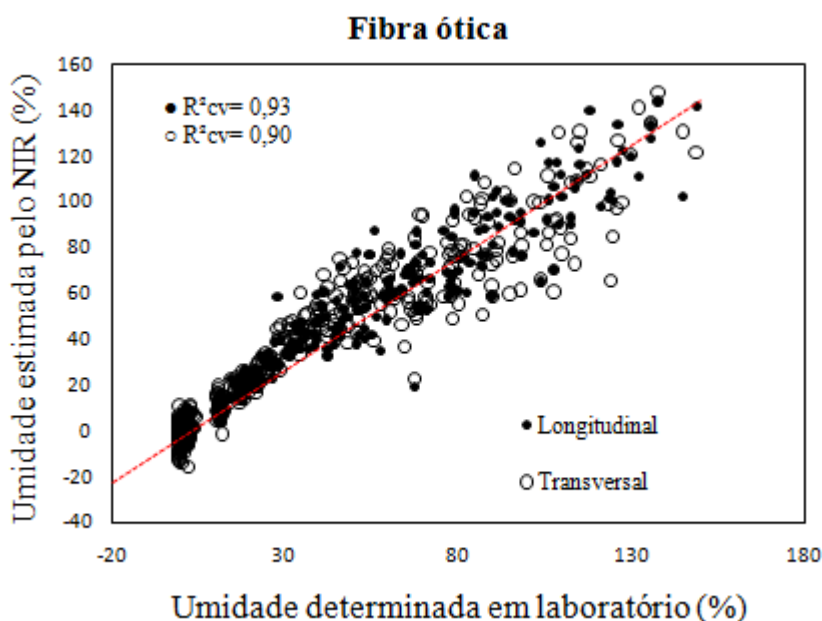
Fonte: Da autora (2018).

A Figura 18 mostra que na face transversal via fibra ótica o coeficiente de validação cruzada foi menor em relação à face longitudinal e a aplicação da primeira derivada não melhorou os resultados. Dessa forma a aplicação do tratamento matemático não é necessário para esses dados.

Mora et al. (2011) utilizaram a espectroscopia no NIR para determinação da umidade em toras de madeira de *Pinus taeda*. Para o estudo foram analisados um total de 219 discos de madeira, com idade variando entre 13 e 19 anos. Os espectros foram obtidos a partir da superfície transversal dos discos de madeira verde. Os modelos de calibração e validação apresentaram resultados satisfatórios para a estimativa da umidade da madeira com  $R^2$  de 0,85. Assim os valores do presente trabalho foi satisfatório, pois o  $R^2$  dos modelos das diferentes faces e vias de aquisição foram acima de  $R^2 = 0,85$ .

A Figura 19 demonstra a relação entre umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório a partir da fibra ótica, nas duas faces (longitudinal e transversal) dos cavacos de madeira.

**Figura 19:** Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da fibra ótica de acordo com os modelos 3 e 5 da Tabela 2.



Fonte: Da autora (2018).

A Figura 19 mostra que os valores de validação cruzada obtidos pela aquisição dos espectros na esfera integradora apresentaram valores similares aos valores de umidade medidos em laboratório. No entanto, percebe-se que a validação cruzada realizada pela face longitudinal apresentou melhor distribuição dos dados, quando comparada com a face transversal que apresentou o menor desempenho. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao fato da face longitudinal apresentar superfície mais rugosa em relação a face transversal, pois a rugosidade pode ter facilitado a penetração de luz nos cavacos.

Zhang, Liu e Yang (2015) estudaram a correlação entre a espectroscopia no NIR e a rugosidade da superfície da madeira. Os autores utilizaram como via de aquisição a fibra ótica para obter os espectros na superfície da madeira. Os resultados mostraram que a rugosidade da superfície da madeira pode influenciar nas estatísticas para estimativa das propriedades de madeira a partir da espectroscopia NIR. Uma maior rugosidade da superfície pode estar associada a uma reflexão difusa mais acentuada.

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

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

Na Tabela 3 estão dispostas as classificações pela PLS-DA, incluindo o número de classificações corretas e incorretas e, a porcentagem de classificação correta por meio de validações cruzadas.

**Tabela 3:** Predição da umidade da madeira por meio de análises PLS-DA e validação cruzada.

Umidade Nominal %	Umidade estimada pelo NIR %			Classificação correta		Total de amostras
	0-40	40-80	>80	No. Correta	%	
0-40	253	3	0	253	98.828	256
40-80	26	43	14	43	51.807	83
>80	0	14	47	47	77.049	61

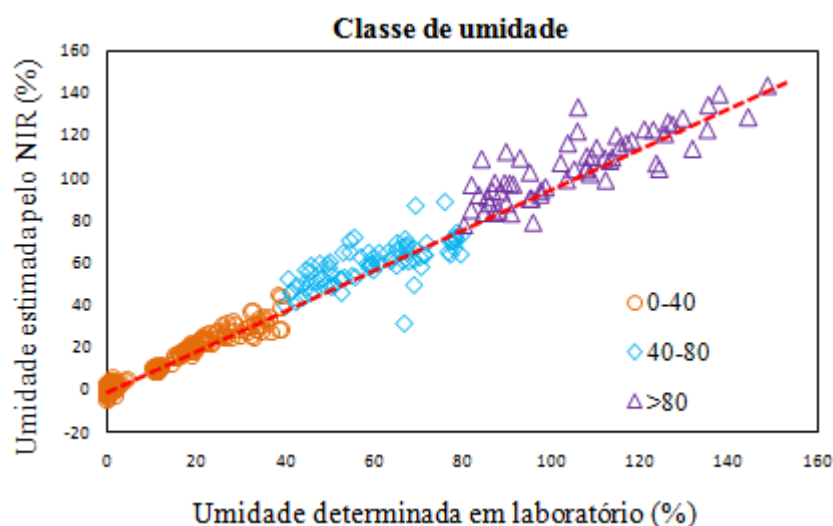
Fonte: Da autora (2018).

A Tabela 3 demonstra que na primeira classe de umidade (0-40%), composta por 256 amostras, três destas amostras foram classificadas incorretamente, como se pertencessem à segunda classe de umidade, correspondendo a 1,18% de amostras incorretas. Na segunda classe de umidade (40 a 80%), das 83 amostras, 40 foram classificadas como incorretas, sendo que vinte e seis foram classificadas na primeira classe de umidade e 14 como sendo da terceira classe de umidade, correspondendo a 48,20% de amostras incorretas. Na terceira faixa de umidade (>80%), das 61 amostras, 14 foram classificadas como referente à segunda classe, apresentando 22,96% de amostras incorretas.

A classe que classificou mais amostras de forma incorreta foi de 40 a 80% de umidade, enquanto que a classe que obteve mais classificações corretas foi a de 0 a 40% de umidade, apresentando 98,82% de classificações corretas. Também, verifica-se que nenhuma das amostras da primeira classe de umidade foi classificada como sendo da terceira, e o contrário também ocorreu. Isso pode ser explicado pela grande diferença entre essas duas classes de umidade. Por isso as amostras que foram classificadas como incorretas possivelmente apresentavam umidades semelhantes nas classes que foram atribuídas.

A Figura 20 mostra as umidades dos cavacos de madeira divididos por classes de umidade.

**Figura 20:** Umidades dos cavacos de madeira divididas em classes.



Fonte: Da autora (2018).

De acordo com a Figura 20 é possível observar que os valores da primeira classe de (0-40%) de umidade ficaram mais próximos dos valores estimados pelo NIR, enquanto que a segunda (40-80%) e a terceira classe (>80%) de umidade os valores foram super ou subestimados.

Na Tabela 4 estão dispostos os modelos de regressão obtidos por meio de calibração e validação cruzada a partir dos espectros com e sem tratamento da primeira derivada.



**Tabela 4:** Calibrações e validações cruzadas para a estimativa de umidade em cada classe por PLS-R

Modelo	Umidade (%)	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc (%)	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv (%)	RPD
1	0-40	-	0,96	2,22	0,95	2,34	4,80
2		1ºd	0,96	2,00	0,96	2,15	5,33
3	40-80	-	0,65	6,93	0,50	8,39	1,40
4		1ºd	0,71	6,27	0,46	8,99	1,31
5	>80	-	0,81	7,54	0,69	9,55	1,82
6		1ºd	0,87	6,16	0,76	8,43	2,07

Trat – tratamento matemático; (-) – dados originais; 1d – primeira derivada; R<sup>2</sup>c – coeficiente de determinação da calibração; SEC – erro padrão da calibração; R<sup>2</sup>cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV – erro padrão da validação; RPD – relação de desempenho do desvio padrão.

Fonte: Da autora (2018).

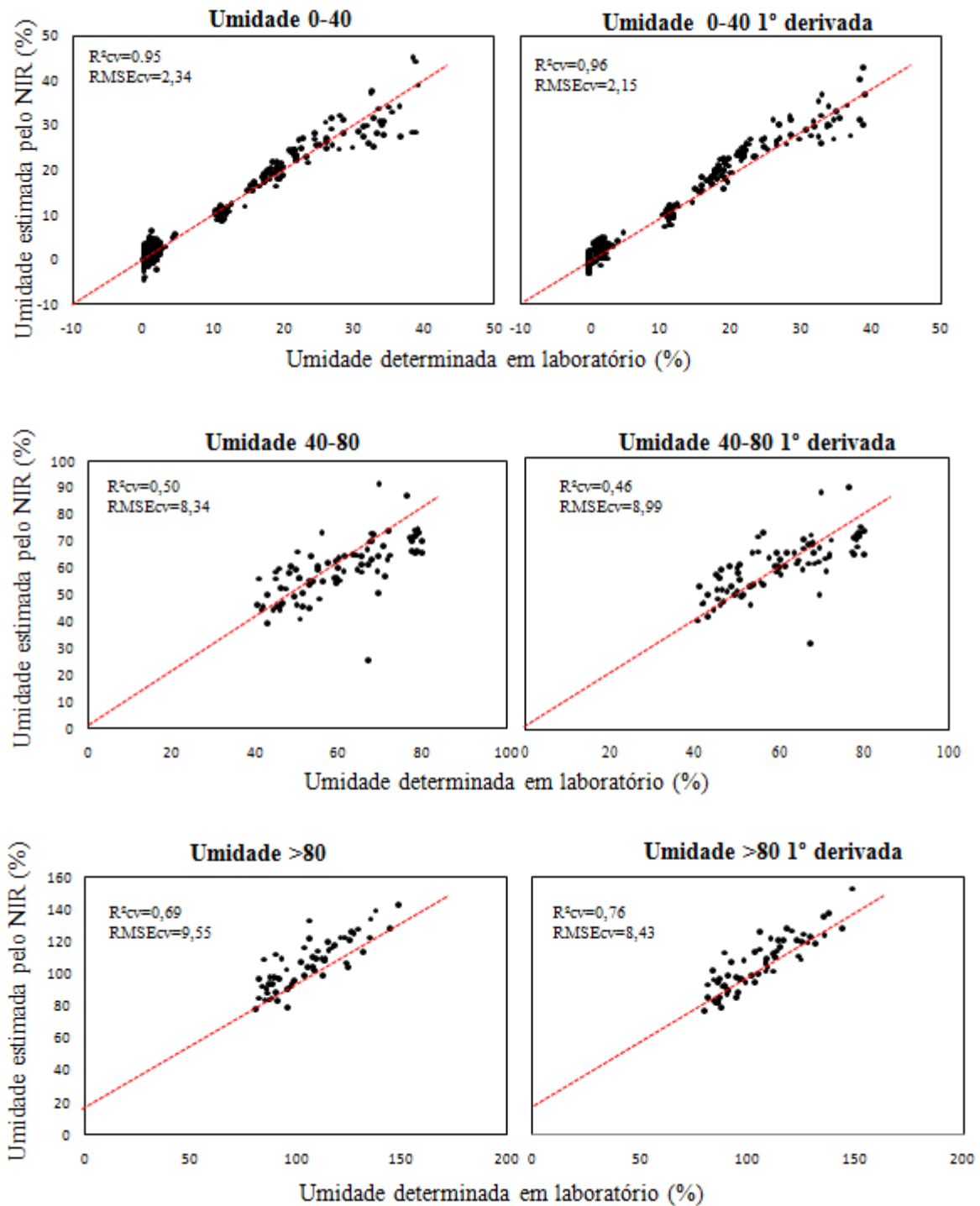
A Tabela 4 demonstra que a primeira classe de umidade de (0-40%) foi a que apresentou melhores estimativas de umidade da madeira, principalmente quando submetida ao tratamento da primeira derivada, resultando no R<sup>2</sup>cv de 0,96, RMSEcv de 2,15% e RPD de 5,33, o que indica que este modelo é adequado para estimar a umidade da madeira.

A faixa de umidade de 40-80% foi a que demonstrou o menor desempenho com R<sup>2</sup>cv de 0,46, RMSEcv de 8,99% e RPD de 1,40, sendo considerado insatisfatório. Segundo Schimleck, Doran e Rimbawanto (2003), os valores de RPD maiores que 1,5 são considerados satisfatórios em aplicações na área de ciências florestais. No entanto, quando comparada com as outras classes de umidade, esta classe não apresentou bom desempenho.

A terceira classe de umidade (> 80%) forneceu modelo com R<sup>2</sup>cv de 0,76, RMSEcv de 8,43 e RPD de 2,07, apresentando estimativas melhores que a segunda classe de umidade, no entanto, o erro encontrado é considerado alto, mesmo que o RPD esteja indicando que o modelo é satisfatório. A melhor estimativa encontrada nesta classe foi por meio do tratamento da primeira derivada assim como na primeira classe de umidade, entretanto a segunda classe de umidade que apresentou o menor desempenho não houve melhora do modelo ao realizar o tratamento da primeira derivada nos espectros.

A Figura 21 demonstra os plots feitos a partir da PLS-R nas três faixas de umidade de espectros originais e tratados matematicamente pela primeira derivada, coletados a partir da face longitudinal por meio da via de aquisição esfera integradora.

**Figura 21:** Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo a Tabela 4.



$R^2_{cv}$  – coeficiente de determinação da validação cruzada e  $RMSE_{cv}$  – erro médio quadrático da validação cruzada.

Fonte: Da autora (2018).

Na Figura 21 verifica-se que os valores de calibração obtidos a partir dos espectros medidos na faixa de umidade de 0 a 40% apresentaram maior similaridade com os valores medidos em laboratório. Nesta faixa de umidade os espectros tratados com a primeira derivada foram os que indicaram o melhor modelo.

Observa-se na Figura 21 que as umidades de 40 a 80% apresentaram menor ajuste dos dados quando comparada com a primeira e terceira faixa de umidade. Sendo que, a terceira faixa de umidade também apresentou certa dispersão das amostras quando relacionadas com os valores reais, entretanto apresentou melhora quando realizado o tratamento da primeira derivada.

De acordo com Pasquini (2003), a validação externa é recomendada por apresentar resultados mais próximos dos reais. Diante disso, os modelos das três faixas de umidade foram validados de acordo com este método (Tabela 5).

**Tabela 5:** Calibrações e validações externas para a estimativa de umidade em cada classe.

<b>Faixa de umidade (%)</b>	<b>R<sup>2</sup>cv</b>	<b>RMSEcv</b>	<b>R<sup>2</sup>p</b>	<b>RMSEP</b>	<b>RPD</b>
0-40	0,97	2,51	0,96	2,16	3,90
40-80	0,64	7,10	0,42	10,49	1,27
>80	0,79	9,93	0,56	12,50	2,04

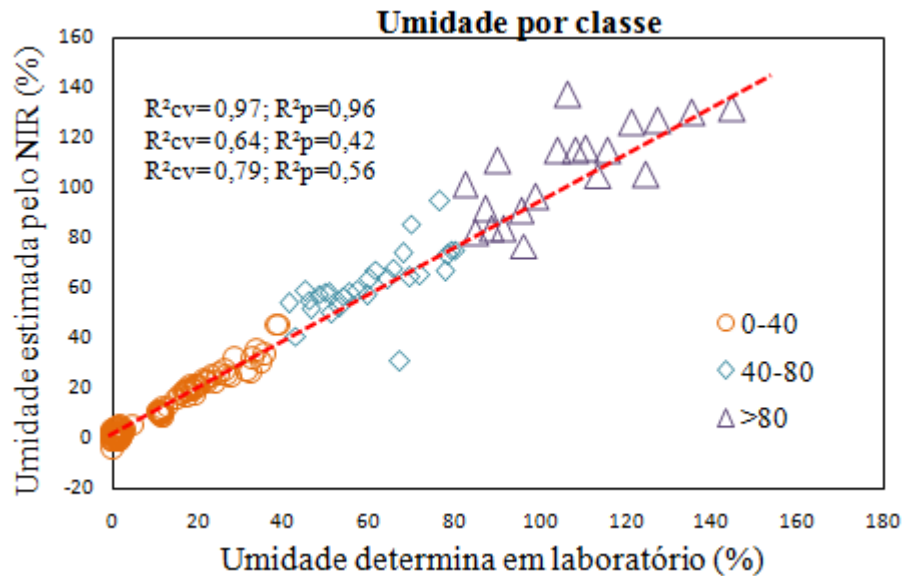
R<sup>2</sup>cv – coeficiente de determinação da validação; RMSEcv – erro médio quadrático da validação cruzada; R<sup>2</sup>p – coeficiente de determinação para a validação externa; RMSEP – erro médio quadrático para a validação externa; RPD – relação de desempenho do desvio padrão.

Fonte: Da autora (2018).

A partir da Tabela 4 e da Tabela 5 é possível perceber que os valores da validação externa foram semelhantes aos valores obtidos por meio da validação cruzada. No entanto a maioria dos valores da validação externa se apresentaram inferiores aos obtidos na validação cruzada.

A Figura 22 mostra a distribuição das classes de umidade na face longitudinal via face de aquisição esfera integradora.

**Figura 22:** Distribuição das classes de umidade na face longitudinal via face de aquisição esfera integradora.



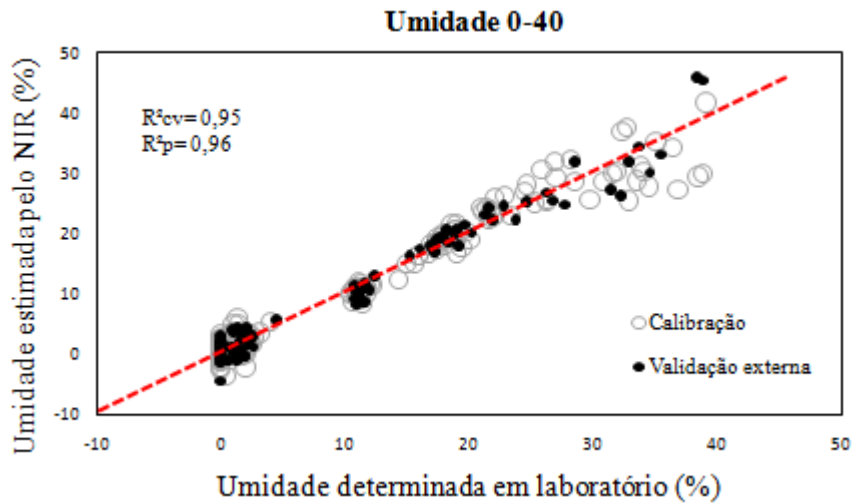
Fonte: Da autora (2018).

De acordo com a Figura 22, a classe de umidade que obteve melhor agrupamento foi a classe de 0-40 com coeficiente de validação cruzada  $R^2_{cv}$  de 0,95 e coeficiente de validação externa  $R^2_p$  de 0,96.

A faixa que apresentou melhor desempenho na determinação de umidade na validação externa, assim como na validação cruzada, foi a de 0 a 40% com coeficiente de determinação da validação externa  $R^2_p = 0,96$  e erro médio quadrático para validação externa de  $RMSEP = 2,16$ .

A Figura 23 demonstra os valores obtidos em laboratório e previstos pelo NIR, apresentando a distribuição dos pontos da calibração e da validação do melhor modelo para estimativa da umidade em cavacos de madeira.

**Figura 23:** Regressão dos valores de umidade da madeira obtidos em laboratório e estimados no NIR.



Fonte: Da autora (2018).

Com o objetivo de melhorar os modelos, as amostras iniciais foram separadas de acordo com a umidade da madeira e os números de onda de 9000 a 12000  $\text{cm}^{-1}$  foram excluídos, devido à ocorrência de ruídos. No entanto, como se pode observar na Figura 23, apenas a primeira faixa de umidade de 0-40% demonstrou forte correlação entre os valores mensurados e os valores preditos, principalmente na umidade até 25%. Esse valor é desejável para as indústrias de papel e celulose, visto que a umidade nos cavacos de madeira deve ser acima de 25%, porém abaixo de 55% para melhor aproveitamento da matéria prima (cavacos) na polpação e menor consumo de reagentes.

## 6 CONCLUSÃO

- Os modelos baseados em espectros no infravermelho próximo foram eficientes na predição da umidade em cavacos de madeira de *Eucalyptus*, gerando estimativas com erros de 7,15 a 11,86%
- As calibrações realizadas utilizando os espectros no NIRS têm potencial para estimar a umidade da madeira pelas duas vias de aquisição (esfera integradora e fibra ótica), contudo a aquisição dos espectros a partir da esfera integradora apresentou resultados estatísticos mais satisfatórios ( $R^2$  0,96 a 0,89).
- A face longitudinal é a mais adequada para estimar a umidade em cavacos de madeira, quando comparada a face transversal. No entanto, estas faces também podem ser utilizadas na determinação da umidade, pois apresentaram estatísticas admissíveis.
- O modelo de predição de umidade da madeira apresentou maior percentual de acertos na classe de umidade de 0-40%, seguido pela classe de umidade superior a 80%, e por fim a faixa que exibiu maior percentual de erros foi de 40-80%.
- Madeiras com elevados teores de água, principalmente de 40 a 80% resultam em modelos baseados em NIR menos eficientes para classificar as diferentes umidades.

## 7 REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14929**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 6, 2003.

ARAÚJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrometria no infravermelho próximo**. 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program. **Annals Forest Science**, v. 59, n. 6, p. 479-490, 2002.

BARROS, NETO. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

BIERMANN, C.J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 1996, 2 ed. 754p. Academic Press. San Diego, 1996.

BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; PAGÈS, J. Calibration in non-linear near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of several methods. **Analytica Chimica**. n. 384, p. 207-214, 1999.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Trends in Analytical Chemistry**, n. 21, p. 240-250, 2002.

BÜNING-PFAUE, H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 107-115, 2003.

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

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. **Instituto Florestal**, São Paulo, v. 18, p. 71-78, 2006.

CAMARGO, S. K. C. A.; SILVA, T. J.; COSTA, D. M. Influência da dimensão e qualidade dos cavacos na polpação. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 19, n. 3, p. 813-820, 2015.

CERAGIOLI, N. S. **Qualidade de cavacos produzidos em sistemas florestais de curta rotação de eucalipto para fins energéticos**. 2013. 56 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Energia na Agricultura) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrômicas Campus de Botucatu, Botucatu, 2013.

COSTA FILHO, P. A. **Estudo comparativo de técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo**. 2003. Tese. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, São Paulo, 2003.

- COSTA, E. V. S.; ROCHA, M. F. V.; HEIN, P. R. G.; AMARAL, E. A.; SANTOS, L. M.; BRANDÃO, L. E. V. 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.
- DEFO, M.; TAYLOR, A. M.; BOND, B. Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, v. 57, n. 5, p. 68-72, 2007.
- DEFO, M.; TAYLOR, A. M.; BOND, B. Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, v. 57, n. 5, p. 68-72, 2007.
- DONATO, D. B. et al. Determinação da umidade da madeira em tora por diferentes métodos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 39, n. 80, p. 449-453, 2014.
- DUEÑAS, R. S. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel**. 1997, 1 ed. 293 p. Dissertação. (Programa de Pós graduação em Engenharia) – Universidade de Guadalajara, Guadalajara. 1997.
- FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E.; MILANEZ, A. F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. **Instituto de Pesquisa Florestal**, v. 10, n. 10, p. 17-37, 1975.
- GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. **Secagem racional da madeira**. 1985. 112p. São Paulo: Nobel, 1985.
- GANN. **Medidores elétricos de umidade de Madeira**. Disponível em [http://www.gann.de/downloads/IN\\_Holtzfeuchte\\_PT.pdf](http://www.gann.de/downloads/IN_Holtzfeuchte_PT.pdf). Acessado em: 25 mar.2018.
- GOMIDE, J.L; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação Kraft de madeira de *Eucalyptus*. **O Papel**, v. 3, n. 61, p. 62-68, 2000.
- HAIGREEN, J.G. & BOWYER, J.L. **Forest products and wood science: an introduction**. 1989. 500p. Ames, Iowa State University Press, 1989.
- HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in *Eucalyptus urophylla* wood. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 17, n. 3, p. 141-150, 2009.
- HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- JAMES, W. L. Electric moisture meters for wood. **Forest Products Journal**. Madison WI Forest products laboratory USDA. (1984-1988).



KOCUREK, M. J. Mill control and control systems: quality and testing, environmental corrosion, electrical. **Atlanta. TAPPI**. ed. 3, v. 9, p. 430, 1992.

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ, W.A. **Principles of wood science and technology: Solid Wood**. 1968, v.1. 591p. Springer Verlag. New York, 1968.

KRAUSE, U., ed. Fires in Silos - Hazards, Prevention, and Fire Fighting. 2009, **Wiley-VCH**

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

MORA, C. R. SCHIMLECK, L. C.; CLARK, A.; DANIELS, R. F. Determination of basic density and moisture content of merchantable loblolly pine logs by near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 1, p. 392-399, 2011.

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

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

NASCIMENTO, M. D.; BIAGGIONI, M. A. M. Avaliação energética do uso de lenha e cavaco de madeira para produção de energia em agroindústria seropédica. **Revista Energia na Agricultura**, v. 25, n. 3, p. 104-117, 2010.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P. P.; COUTO, A.M.; TRUGILHO. P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011.

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

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **J. Braz Chem Soc.** vol.23, n.11, pp.2003-2010, 2012.

OLIVEIRA, J.T.S.; HELLMEISTER, J.C.; SIMÕES, W.J.; FILHO, M.T. Caracterização da madeira de sete espécies de eucalipto para a construção civil: avaliações dendrométricas das árvores. **Scientia Florestalis**, n. 56, p.113-124, 1999.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives – A review. **Analytica Chimica**. p. 135, 2018.

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

PAVIA, D.L.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M. **Introdução a espectroscopia**. 2010, 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, F. C. P. M.; COSTA, S. V. E.; PEREIRA, C. L. B.; CARVALHO, L. M. M. A.; CARNEIRO, O. C. A.; OLIVEIRA, C. A. Torrefação de cavacos de eucalipto para fins energéticos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 87, p. 269-275, 2016.

PRICE, N. C.; DWEK, R. A.; RATCLIFFE, R. G. **Principles and problems in physical chemistry for biochemists**. 2001, 3<sup>o</sup> ed. Oxford University press. Wormald, 2001.

SABIN, J.G.; FERRÃO, M.F.; FURTADO, J.C. Multivariate analysis to applied in the identification of antidepressants. Part II: Principal components analysis (PCA) and soft independent modeling of class analogies (SIMCA). **Braz. J. Pharm. Sci**, v. 40, p. 387–396, 2004.

SANTOS, L. M. dos. **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, 2017.

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, 2003.

SCHIMLECK, L. R.; SUSSENBACH, E.; LEAF, D.; JONES, P. D.; HUANG, C. L. Microfibril angle prediction of *Pinus taeda* wood samples based on tangencial face NIR spectra. **Iawa Journal**, v. 28, n. 1, p. 1–12, 2007.

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

SILVA, C. J.; OLIVEIRA, S. T. J. Avaliação das propriedades higroscópicas da madeira de *Eucalyptus saligna* em diferentes condições de umidade relativa do ar. **R. Árvore**, v.27, n. 2, p. 233-239, 2003.

SILVEIRA, L H. C.; REZENDE, A. V.; VALE, A. T.; Teor de umidade e densidade básica da madeira de nove espécies comerciais amazônicas. **Acta Amazônica**, v. 43, n. 2, p. 179-184, 2013.

SOBERING, D.C.; WILLIAMS, C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **J. Near Infrared Spectrosc**, v. 1, n. 1, 25-33, 1993.

THAM, V. T. H.; INAGAKI, T. E.; TSUCHIKAWA, S. A novel combined application of capacitive method and near-infrared spectroscopy for predicting the density and moisture content of solid wood. **Wood Sci Technol** v. 52, p. 115-129, 2018.

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

TSUCHIKAWA, S.; 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.VCH. Berlin, 2009.

WATANABE, K.; MANSFIELD, S. D.; AVRAMIDIS. Application of near-infrared spectroscopy for moisture-based sorting of green, hem-fi timber. **Journal Wood Science**, v. 77, n. 1, p. 288-294, 2011.

WAUGH, G. C. R. C. **Wood Innovations: removing growth stresses in fast-grown plantation hardwoods**. 2005. Disponível em:  
<http://www.crcwood.unimelb.edu.au/research/growth.html>. Acesso em: 14 de Março de 2018.

WILKINSON, N. **Microwaves and wood processing**. 2004. Disponível em:  
<http://www.crcwood.unimelb.edu.au/docs/factsheets/microwaves.pdf>. Acesso em: 14 de Março 2018.

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

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