

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GISELY SAMISTRARO

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA POLPA E PAPEL *KRAFT*
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

CURITIBA

2008

GISELY SAMISTRARO

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA POLPA E PAPEL *KRAFT*
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, Departamento de Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof^a Dr^a Graciela Inez Bolzón de Muñiz

CURITIBA

2008

A minha família e à Rigesa Celulose, Papel e Embalagens Ltda

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por essa oportunidade.

Ao Sr. Eng^o. Emílio Gazaniga pela confiança, incentivo, dedicação, paciência, conhecimentos transmitidos e principalmente pela sua amizade.

À professora Graciela Ines Bolzon de Muniz pela orientação, apoio, incentivo e principalmente amizade, também aos professores Umberto Klock, Patrício Peralta Zamora e Osmir J. Lavoranti por sempre terem estado a disposição e contribuído para o desenvolvimento desse trabalho, assim como a colega Gilcélia Cordeiro.

À amiga Marilzete por toda ajuda prestada, colocações para o trabalho e amizade.

Aos meus amigos Lisandra e Júnior pela compreensão e paciência nesses anos de convivência e amizade.

Ao colega José Anzaldo pelo conhecimento prestado, sugestões e amizade.

Ao Rodrigo Mikosz pelo incentivo e ajuda prestada.

À empresa RIGESA, Celulose, Papel e Embalagens, Ltda pelo desafio, confiança, fornecimento das amostras e a todos os seus funcionários que de alguma maneira contribuíram para a concretização do trabalho proposto.

Aos alunos do Laboratório de Polpa e Papel, em especial ao Alan, André, Abel e Christian, os quais me auxiliaram nesse trabalho.

Aos alunos do Laboratório de Anatomia da Madeira os quais colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho.

À minha família por todo o apoio e amor incondicional.

RESUMO

O estudo do comportamento das variáveis tecnológicas de processos têm sido de grande relevância nas pesquisas, vinculando-se a definição de estratégias das empresas para obtenção de produtos e serviços de melhor qualidade. Esse trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico para determinação das propriedades químicas e físicas da polpa e papel Kraft, utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e o método de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Inúmeras são as vantagens, dentre elas: ser um método não-destrutivo e não - invasivo, aplicabilidade universal, rápido e de baixo custo. Modelos multivariados para previsão das propriedades foram desenvolvidos a partir de espectros NIR originais e pré-processados utilizando a região do espectro de comprimento de onda entre 1100 e 2500 nm. Resultados de número Kappa, teor de extrativos, viscosidade, alfa, beta e gama-celulose em polpa celulósica foram determinados pelo método convencional de análise e correlacionados com os espectros obtidos de NIR. Para as folhas obtidas em laboratório as propriedades analisadas foram: auto-ruptura, fator rasgo e arrebentamento No papel produzido industrialmente as propriedades avaliadas foram: resistência ao rasgo transversal e longitudinal, resistência à tração transversal, resistência ao arrebentamento ou estouro, resistência à compressão SCT (Compressive Strength Test) transversal e longitudinal e resistência à compressão RCT (Ring Crush Test). Para cada modelo gerado foi testado o melhor número de variáveis latentes e melhor pré-processamento que resultasse em menor erro médio de previsão e testado diferentes formas na aquisição dos espectros no sentido de minimizar interferências geométricas. Os desempenhos das calibrações foram avaliados por meio de uma validação externa, seguida de medições de acurácia e precisão dos resultados. A validação realizada com conjuntos independentes de amostras mostrou-se satisfatória na maioria dos modelos.

Palavras-chave: Espectroscopia no Infravermelho próximo. Polpação Kraft. Polpa de madeira - Análise. Papel - Análise.

ABSTRACT

The study of the processes technological variables behavior has been of great relevance in the latest researches, when linking it to the companies' strategies definition to obtain better quality products and services. This work aims at the development of an analytic method for the pulp and Kraft paper chemical and physical properties determination, using the Spectroscopy technique in the Near Infra-Red (NIR) and the Partial least-squares (PLS) regression method. There are a number of advantages when using the NIR, among which are: being a non-destructive and non-invasive method, of universal applicability, being fast and having low cost. Multi-varied models for the properties prediction were developed from the original and pre-processed spectrums NIR, using the spectrum region wavelength between 1100 and 2500nm. The Kappa number, extracts rate, viscosity, alpha, beta and gamma cellulose in pulp were determined by the analyses conventional method and correlated with the obtained spectrums. As for the sheets obtained in a laboratory the analyzed properties were: self-rupture, tear index and bursting factor. In the industrial produced paper, the evaluated properties were: transversal and longitudinal tear resistance, transversal traction resistance, bursting or crack resistance, transversal and longitudinal compression resistance SCT (Compressive Strength Test) and RCT (Ring Crush Test) compression resistance. (Ring Crush Test). For each model were tested the best number of latent variables, the best pre-processing which resulted in the smallest RMSEP (root mean square error of prediction) and shapes in the spectrums acquisition in the sense of minimizing geometric interferences. The calibrations performances were evaluated by means of an external validation, followed by the results accuracy and precision measurements. The validation done with independent sets of samples showed to be satisfactory in most models.

Key words: Infrared spectroscopy. Kraft pulping process. Wood-pulp - Analysis. Paper - Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESQUEMA DAS TÉCNICAS DE REFLEXÃO ESPECULAR E DIFUSA.....	30
FIGURA 2 – ESQUEMA NOS DADOS DE CALIBRAÇÃO	33
FIGURA 3 – POLPA “IN NATURA”	40
FIGURA 4 – POLPA COMPACTADA	40
FIGURA 5 – ESPECTRO MÉDIO E DESVIO APRESENTADO PELAS AMOSTRAS UTILIZADA NA FASE DE CALIBRAÇÃO (n=108).....	41
FIGURA 6 – GRÁFICO DE RESÍDUO X <i>LEVERAGE</i>	44
FIGURA 7 – GRÁFICO DO ERRO DE CLIBRAÇÃO (MENOR) E VALIDAÇÃO INTERNA (MAIOR) POR COMPONENTE PRINCIPAL.....	44
FIGURA 8 – FOTOMICROGRAFIA DE MEV PARA PAPEL INDUSTRIAL	89
FIGURA 9 – FOTOMICROGRAFIA DE MEV PARA FOLHA DE LABORATÓRIO	90

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CALIBRAÇÃO PARA EXTRATIVOS	48
GRÁFICO 2 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA EXTRATIVOS	48
GRÁFICO 3 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA EXTRATIVOS	48
GRÁFICO 4 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA TEOR DE EXTRATIVOS..	49
GRÁFICO 5 - CLAIBRAÇÃO PARA NÚMERO <i>KAPPA</i>	50
GRÁFICO 6 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA NÚMERO <i>KAPPA</i>	51
GRÁFICO 7 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA NÚMERO <i>KAPPA</i>	51
GRÁFICO 8 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA NÚMERO <i>KAPPA</i>	52
GRÁFICO 9 - CALIBRAÇÃO PARA VISCOSIDADE	53
GRÁFICO 10 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA VISCOSIDADE	54
GRÁFICO 11 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA VISCOSIDADE	54
GRÁFICO 12 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA VISCOSIDADE.....	54
GRÁFICO 13 - CALIBRAÇÃO PARA ALFA-CELULOSE	56
GRÁFICO 14 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ALFA-CELULOSE	56
GRÁFICO 15 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ALFA-CELULOSE	56
GRÁFICO 16 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ALFA-CELULOSE	57
GRÁFICO 17 - CALIBRAÇÃO PARA BETA-CELULOSE	58
GRÁFICO 18 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA BETA-CELULOSE	59
GRÁFICO 19 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA BETA-CELULOSE	59
GRÁFICO 20 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA BETA-CELULOSE	60
GRÁFICO 21 - CALIBRAÇÃO PARA GAMA-CELULOSE	61
GRÁFICO 22 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA GAMA-CELULOSE	61
GRÁFICO 23 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA GAMA-CELULOSE	61
GRÁFICO 24 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA GAMA-CELULOSE	62
GRÁFICO 25 - CALIBRAÇÃO PARA AUTO-RUPTURA	64
GRÁFICO 26 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA AUTO-RUPTURA	65
GRÁFICO 27 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AUTO-RUPTURA	65
GRÁFICO 28 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA AUTO-RUPTURA	65
GRÁFICO 29 - CALIBRAÇÃO PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO).....	66
GRÁFICO 30 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO).	67
GRÁFICO 31 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO).....	67
GRÁFICO 32 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO).....	67
GRÁFICO 33 - CALIBRAÇÃO PARA FATOR RASGO	68
GRÁFICO 34 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA FATOR RASGO	69
GRÁFICO 35 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA FATOR RASGO	69

GRÁFICO 36 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA FATOR RASGO	70
GRÁFICO 37 - CALIBRAÇÃO PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)	72
GRÁFICO 38 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)	72
GRÁFICO 39 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)	72
GRÁFICO 40 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)	73
GRÁFICO 41 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL	74
GRÁFICO 42 - VALIDAÇÃO INTERNA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL	74
GRÁFICO 43 - VALIDAÇÃO EXTERNA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL	75
GRÁFICO 44 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL	75
GRÁFICO 45 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL	76
GRÁFICO 46 - VALIDAÇÃO INTERNA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL	77
GRÁFICO 47 - VALIDAÇÃO EXTERNA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL	77
GRÁFICO 48 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL	77
GRÁFICO 49 - CALIBRAÇÃO PARA RASGO TRANSVERSAL	78
GRÁFICO 50 - VALIDAÇÃO INTERNA RASGO TRANSVERSAL	79
GRÁFICO 51 - VALIDAÇÃO EXTERNA RASGO TRANSVERSAL	79
GRÁFICO 52 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA RASGO TRANSVERSAL	79
GRÁFICO 53 - CALIBRAÇÃO PARA RASGO LONGITUDINAL	81
GRÁFICO 54 - VALIDAÇÃO INTERNA RASGO LONGITUDINAL	81
GRÁFICO 55 - VALIDAÇÃO EXTERNA RASGO LONGITUDINAL	81
GRÁFICO 56 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA RASGO LONGITUDINAL	82
GRÁFICO 57 - CALIBRAÇÃO PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL	83
GRÁFICO 58 - VALIDAÇÃO INTERNA TRAÇÃO TRANSVERSAL	83
GRÁFICO 59 - VALIDAÇÃO EXTERNA TRAÇÃO TRANSVERSAL	84
GRÁFICO 60 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL	84
GRÁFICO 61 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO RCT-T	85
GRÁFICO 62 - VALIDAÇÃO INTERNA COMPRESSÃO RCT-T	85
GRÁFICO 63 - VALIDAÇÃO EXTERNA COMPRESSÃO RCT-T	86
GRÁFICO 64 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO RCT-T .	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DE MADEIRA DE CONÍFERAS E FOLHOSAS	16
TABELA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES PARA MADEIRA DE <i>PINUS SYLVESTRIS</i>	22
TABELA 3 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO	28
TABELA 4 - VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS ANALISADAS	46
TABELA 5 - VIÉS MÉDIO, ERRO RESIDUAL E RMSEP PARA AS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA	62
TABELA 6 - VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA FOLHAS DE LABORATÓRIO ANALISADAS	63
TABELA 7 - VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL ANALISADAS	71
TABELA 8 - VIÉS MÉDIO, ERRO RESIDUAL E RMSEP PARA AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA	16
2.1.1 Celulose	17
2.1.2 Hemicelulose	17
2.1.3 Lignina	18
2.1.4 Extrativos	20
2.1.5 Compostos inorgânicos	22
2.2 PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	22
2.3 PRODUÇÃO DE PAPEL	25
2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	27
2.4.1 Refletância difusa	29
2.4.2 Características da utilização da espectroscopia NIR	31
2.4.3 Calibração multivariada	32
2.4.4 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 MATERIAL	37
3.2 MÉTODOS	37
3.2.1 Análises químicas da polpa	37
3.2.2 Análise das folhas de laboratório	38
3.2.3 Equipamento utilizado	39
3.2.4 Obtenção das fotomicrografias	39
3.2.5 Obtenção dos espectros NIR	39
3.2.6 Pré-processamento dos dados	41
3.2.7 Número de variáveis latentes	43
3.2.8 Qualidade do modelo proposto	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS	46
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	47
4.2.1 Teor de Extrativos	47
4.2.2 Número <i>Kappa</i>	49
4.2.3 Viscosidade	52

4.2.4 Alfa-celulose	55
4.2.5 Beta-celulose	57
4.2.6 Gama-celulose	60
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE LABORATÓRIO	63
4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIR	64
4.5.1 Auto-ruptura	64
4.5.2 Arrebetamento (estouro)	66
4.5.3 Fator rasgo	68
4.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL INDUSTRIAL	70
4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	71
4.7.1 Propriedade de arrebetamento (estouro)	71
4.7.2 Propriedade de compressão – SCT longitudinal	73
4.7.3 Propriedade de compressão – SCT transversal	75
4.7.4 Propriedade de rasgo transversal	78
4.7.5 Propriedade de rasgo longitudinal	80
4.7.6 Propriedade de tração transversal	82
4.7.7 RCT-T (<i>Ring Crush Test</i>)	84
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	86
4.8.1 Papel X folhas laboratório	88
5 CONCLUSÕES	91
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICES	99

1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de celulose e papel vem se destacando pelos avanços tecnológicos e pela valorização de pesquisas científicas na área da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR - Near Infrared). A demanda por produtos com qualidade e preços competitivos tem aumentado a concorrência em um mercado de negócios globalizado e extremamente ativo.

Grandes investimentos e geração de renda no setor de celulose e papel fizeram com que o Brasil ocupasse a sexta posição no mercado mundial de celulose e um crescimento em 2006 sobre 2005 de 8,0% em produção de celulose e 1,5 % em produção de papel (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA), 2006/2007).

As relações entre as características da matéria-prima madeira, as variáveis de polpação e as propriedades do papel tornam-se cada vez mais objeto de estudo em pesquisas visando fornecer subsídios para tomada de decisões no processo produtivo embasado em estudos científicos.

A madeira é um material heterogêneo e mesmo com muitos estudos envolvendo sua composição química é difícil se prever seu comportamento durante a polpação, pois os componentes são arrançados de forma complexa.

A condição ideal em um processo de produção de polpa e papel é obter a menor variação durante o seu processamento, ao mesmo tempo buscando a qualidade da polpa e o controle das variáveis de polpação. Assim, consegue-se um produto uniforme de qualidade compatível com as especificações finais, avaliadas através de testes de resistência do papel.

A busca por novas tecnologias que garantam a uniformidade da qualidade dos produtos tem se tornado constante nas indústrias de celulose e papel. Para algumas propriedades os métodos tradicionais de análise requerem tempo e podem demorar até alguns dias para serem determinadas em laboratório, nesse sentido a Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR - Near Infrared) aliada a avançadas técnicas de calibração multivariada têm sido objeto de estudos. A união destas tecnologias apresenta vantagens no processo de determinação de propriedades da madeira. Entre elas destacam – se: a otimização do tempo, a minimização de custos

e a possibilidade de controle de qualidade aliada a um de monitoramento *on-line* para o processo industrial.

Existem várias áreas se beneficiando da espectroscopia no Infravermelho Próximo entre elas destacam – se: agrícola, têxtil, alimentícia, farmacêutica, médica, polímeros e florestal, sendo que esta última apresenta um avanço exponencial.

Com o objetivo de aprimorar o desenvolvimento do setor de celulose e papel este trabalho propõe o uso da técnica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), no desenvolvimento de metodologias, como uma ferramenta de gestão para decisões rápidas que envolvem o processo produtivo. Assim, a determinação de propriedades químicas da polpa *kraft* e de propriedades físicas do produto final papel utilizando a técnica espectroscópica NIR e calibração multivariada (Regressão de Mínimos Quadrados Parciais) é o objetivo deste estudo.

Este trabalho apresenta-se como pioneiro na determinação das propriedades físicas do papel produzido em escala industrial.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do estudo é o uso da espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e técnicas de análise multivariada, para prever propriedades químicas de polpa celulósica e propriedades físicas do papel *kraft*.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

No auxílio do objetivo geral, seguem descritos abaixo os objetivos específicos:

- Comparar as determinações de extrativos, número *kappa*, viscosidade, alfa-celulose, beta-celulose e gama-celulose, na polpa celulósica industrial pelo método tradicional e pela Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).
- Comparar as propriedades físicas do papel produzido em laboratório e em escala industrial pela Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).
- Desenvolver e validar modelos de calibração multivariada utilizando espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) a partir de espectros em polpa e papel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA

A madeira é um material heterogêneo e complexo, apresentando diferentes propriedades anatômicas, físicas e químicas, é degradável por fungos, microorganismos e calor (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). Assim, para os diversos fins que a mesma se destina é importante conhecer suas características químicas, físicas e anatômicas.

A madeira é o material lignocelulósico mais utilizado na obtenção de fibras para fabricação de papel. Andrade (2006) relata que para a indústria de papel e celulose é importante caracterizar a madeira quanto às dimensões das fibras, densidade e composição química. Barrichelo e Brito (1979) afirmam que os processos de produção de polpa e papel são influenciados pelos parâmetros físicos, químicos e anatômicos.

Os componentes macromoleculares constituintes da parede celular (TABELA 1) são celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina e os componentes minoritários de baixa massa molecular, que não fazem parte da estrutura da parede celular, que incluem substâncias orgânicas, denominados extrativos e substâncias inorgânicas. Essas substâncias são muitas vezes responsáveis por determinadas características como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas (D'ALMEIDA, 1981; KLOCK *et al*, 2005).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DE MADEIRA DE CONÍFERAS E FOLHOSAS

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2 %	45 ± 2 %
Polioses	27 ± 2 %	30 ± 5 %
Lignina	28 ± 2 %	20 ± 4 %
Extrativos	5 ± 3 %	3 ± 2%

FONTE: FENGEL E WEGENER, (1989).

2.1.1 Celulose

A celulose é o componente principal e majoritário da parede celular da fibra. Trata-se de um polímero linear de alto peso molecular, constituído por um grande número de unidades de β -D-glucose, com função estrutural (KLOCK *et al*, 2005). Representa 35% a 45% de peso seco da madeira (D'ALMEIDA, 1981). Apresentam regiões cristalinas (ordenadas) e outras regiões flexíveis e não cristalinas (amorfas), essas regiões proporcionam diferentes propriedades físicas e químicas e diferenças na acessibilidade de agentes químicos. A celulose é o componente de maior valor comercial (HILLIS, 1962), portanto, conhecer as reações químicas da celulose pode facilitar o entendimento de etapas de polpação química e do branqueamento.

O grau de polimerização da celulose varia de 1000 a 15000 e a massa molecular de 162.000 a 2.430.000. Segundo KLOCK *et al* (2005), o valor obtido de grau de polimerização sofre influência da origem da amostra e da degradação da mesma. Medições da massa molecular assim como da degradação da celulose são feitas utilizando cuprietenodiamina (CED) ou cadmioetilenodiamina (Cadoxen), que são os solventes mais comuns para a celulose (SJÖSTRÖM, 1988).

Morais *et al* (2005) cita que a celulose distingue-se analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos.

A alfa-celulose indica a quantidade de celulose pura, não-degradada em termos de solubilidade ao álcali, é a porção insolúvel em hidróxido de sódio 17,5% a 20°C. A beta-celulose dá um indicativo da celulose degradada pelo processo sendo a fração solúvel em hidróxido de sódio 17,5% e a gama-celulose é a fração correspondente a hemicelulose.

Papéis com alto conteúdo de alfa-celulose, em geral, contêm alta qualidade de fibras e são caracterizados por ter um alto grau de estabilidade (CASEY, 1981).

2.1.2 Hemicelulose

Hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos de baixa massa molecular, presentes na madeira, comparado com a celulose e estão intimamente associadas à

esta nos tecidos das plantas e diferem desta por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta, ou seja, com menor grau de polimerização comparado à celulose (KLOCK *et al*, 2005).

O termo hemicelulose designa uma classe de componentes poliméricos com propriedades peculiares com proporções e teores que variam com a espécie e provavelmente, também, de árvore para árvore (D'ALMEIDA, 1981). Nas folhosas o teor médio de hemiceluloses é de 20 a 30 % e o principal constituinte é D-xilose. Nas coníferas o seu teor é de 15 a 20 % sendo o principal constituinte a D-manose e pequenas quantidades da D-xilose (D'ALMEIDA, 1981). A hemicelulose pode ser isolada da madeira, holocelulose ou polpa por extração com solução de KOH ou NaOH, sendo este último melhor solvente para glucomanas (SJÖSTRÖM, 1988).

A presença de certa quantidade de hemicelulose na polpa é importante, pois contribuem para diversas propriedades, devido à sua facilidade em absorver água facilitando a redução do tempo e energia no processo de refinação, auxiliando as propriedades de resistência físico-mecânica da polpa. A presença de hemiceluloses na fibra propicia grande área superficial levando a um aumento da interação química entre as fibras (D'ALMEIDA, 1981).

Conforme Foelkel (2007) “uma redução de 2.5% no teor de hemiceluloses de uma polpa pode representar reduções de até 10% na resistência à tração, com melhores indicações na porosidade, absorção, maciez e volume específico aparente do papel”.

2.1.3 Lignina

A lignina é um polímero amorfo de composição diferente dos polissacarídeos e altamente irregular em sua estrutura molecular. Localizada principalmente na lamela média e associada com hemiceluloses através de interações físicas e de ligações covalentes (D'ALMEIDA, 1981). É responsável, em parte, pela resistência mecânica das madeiras (WARDROP, 1971, citado por MORAIS *et al*, 2005). A formação da lignina se dá pela polimerização dehidrogenativa (catalisada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool para-trans cumarílico (KLOCK *et al*, 2005).

As moléculas são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propanóide (BIERMANN, 1988) e sua estrutura química não é totalmente conhecida devido às alterações que sofre durante seu isolamento da madeira.

A lignina de gimnospermas (coníferas), gramíneas e angiospermas monocotiledôneas e dicotiledôneas (folhosas) possuem estruturas básicas que diferem uma da outra. Podem ser classificadas em duas classes principais, de acordo com D'Almeida (1981): ligninas guaiacil, presentes na maioria das coníferas e as ligninas guaiacil - siringil, presentes em angiospermas (arbóreas e herbáceas), sendo maior o teor de ligninas encontrado em gimnospermas do que em angiospermas. Nas folhosas a quantidade de lignina varia entre 20 a 25% e nas coníferas de 27 a 31%.

As diferenças estruturais entre lignina de coníferas e folhosas, de acordo com Sjöström (1988), estão em seus conteúdos de grupos metoxila, em coníferas as unidades de guaiacil representam somente um grupo metoxila por unidade de fenil-propano, enquanto em folhosas a lignina é um copolímero de álcool coniferílico e sinapílico que representam dois grupos metoxila por unidade de fenil-propano. De maneira geral, as coníferas apresentam em torno de 16% de grupos metoxílicos e as folhosas cerca de 22% (KLOCK *et al*, 2005).

Os diferentes grupos funcionais existentes na lignina a tornam um material muito mais complexo do que a celulose e as hemiceluloses. Os principais grupos funcionais são:

- grupos metoxila;
- grupos hidroxila;
- grupos carbonila e carboxílicos;
- grupos éteres e ésteres;
- ligações duplas carbono-carbono.

A determinação quantitativa da lignina residual em polpas geralmente é feita por determinação indireta, onde a polpa é oxidada com excesso de permanganato de potássio em condições específicas e o cálculo do consumo de permanganato fornece, então, o número *kappa* (SJÖSTRÖM, 1988).

Outra forma de determinação quantitativa de lignina na madeira e também em polpas é baseada na hidrólise dos polissacarídeos. O método mais usado é o de *Klason* que utiliza o ácido sulfúrico como agente ativo de hidrólise, embora outros

ácidos possam ser usados, tais como o clorídrico e hidrófluorico. A lignina isolada com esse ácido é referida como lignina *Klason* ou insolúvel. O método consiste em pré-extrair a serragem ou polpa para remoção dos componentes acidentais e posteriormente trata-lá com ácido sulfúrico a 72% de concentração e então determinar a quantidade de lignina insolúvel ou lignina *Klason*. A lignina solúvel em ácido sulfúrico é determinada a partir da absorção ultravioleta do filtrado ácido proveniente da determinação da lignina *Klason* a 280 nm.

Sjöström (1988) cita a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para quantificação direta de lignina citando que o método está em estágio de desenvolvimento.

2.1.4 Extrativos

Os extrativos são componentes da madeira não pertencentes a parede celular. São compostos de baixa ou média massa molecular (GARDNER; HILLIS, 1962). Podem ser solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros (éter dietílico, éter de petróleo, diclorometano, acetona, etanol, metanol, hexano, tolueno, e tetrahidrofurano (THF)) ou volatilizados a vapor. Representam entre 4 a 10% da massa total da madeira seca, sendo que em coníferas se situam na faixa de 5 a 8% e em folhosas na faixa de 2 a 4%, porém o seu conteúdo varia muito entre as espécies (D'ALMEIDA, 1981; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

São frequentemente caracterizados por terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos entre outras substâncias. As coníferas contêm, geralmente, todas as classes de terpenos, exceto os sesterpenos que são raros. O óleo volátil das coníferas chamado de terebintina é constituído de monoterpenos, sendo os mais importantes o α -pineno, o β -pineno e o limoneno (ONAYADE, 1998). Alguns dos compostos fenólicos encontrados são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina, entre elas estão: vanilina, p-hidroxibenzaldeído, coniferaldeído, secoisolariceresinol, 4-metoxiestilbeno, crisina, taxofolina (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988 citado por MORAIS *et al*, 2005).

Os compostos solúveis em água incluem alguns sais inorgânicos, açúcares, frações de polissacarídeos, substâncias pécticas, mucilagens, taninos hidrolisáveis e

alguns pigmentos. Os solventes orgânicos solubilizam os ácidos graxos e resinosos e seus ésteres, substâncias não saponificáveis, pigmentos, etc. (BROWNING, 1963).

Os extrativos solubilizados em diclorometano são as ceras, gorduras, resinas, fitosteróis e hidrocarbonetos não-voláteis. A mistura etanol/tolueno extrai, além dos compostos extraídos pelo diclorometano, outros compostos como carboidratos de baixa massa molecular, sais e outros compostos solúveis em água. Sais orgânicos, açúcares, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas são os componentes solúveis em água (UNÇAR; FENGEL, 1995).

As graxas e ceras são extraíveis da madeira com solventes orgânicos, tais como éter de petróleo, acetona, éter etílico etc. As graxas são definidas como ésteres de ácidos carboxílicos de cadeias longas com glicerol e as ceras como ésteres de ácidos graxos com álcoois de alta massa molecular (SJÖSTRÖM, 1988).

Os extrativos, embora se apresentem em quantidades pequenas, são compostos indesejáveis na produção de polpa e fabricação de papel, pois reduzem o rendimento, reagem com os agentes químicos do licor de cozimento aumentando o consumo de reagentes, podem causar problemas de incrustações (pitch) na tubulação, dificultam a penetração dos licores de cozimento e ainda, componentes resinosos que não foram totalmente retirados no processo de polpação tornam a pasta celulósica mais escura e difícil de ser branqueada (D'ALMEIDA, 1981). Sendo assim, pelos motivos citados anteriormente, a remoção de maior quantidade possível desses constituintes da madeira é um aspecto favorável na etapa de polpação.

Os extrativos acídicos e polifenólicos reagem rapidamente com o hidróxido de sódio, reagente ativo da polpação *kraft*, reduzindo, assim, a quantidade deste disponível para deslignificação (GARDNER; HILLIS, 1962). Já os extrativos insaponificáveis, os quais estão presentes em quantidades relativamente elevada em madeira de folhosas, permanecem quimicamente inalterados. A terebintina e o "tall-oil", subprodutos da polpação *kraft* (palavra alemã que significa forte) , são exemplos de extrativos úteis.

O teor de extrativos em diclorometano tem sido considerado um parâmetro de qualidade importante na seleção de madeiras para produção de polpa. (ALMEIDA, 2001). As propriedades do papel produzido, como exemplo a absorção de aditivos, estão associadas com a estrutura física e composição química da superfície, acúmulo de extrativos nas fibras e superfície (HOLMBOM, 1998).

2.1.5 Compostos Inorgânicos

Os compostos inorgânicos, ou cinzas, são constituídos principalmente de sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de sódio, potássio e magnésio. São os menores constituintes encontrados na madeira e sua concentração total está em torno de 1%. Sjöstrom (1998) cita que tem aumentado a importância na determinação desses compostos pelas indústrias de polpa e papel, pois muitos dos compostos inorgânicos podem afetar a polpação e o branqueamento assim como a qualidade da polpa final.

A maioria dos compostos inorgânicos possuem funções fisiológicas no desenvolvimento da árvore (D'ALMEIDA, 1981; GULLICHSEN and PAULAPURO, 2000). Abaixo a Tabela 2 exemplifica a distribuição dos compostos em diferentes concentrações para madeira de *Pinus sylvestris*.

TABELA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES PARA MADEIRA DE *PINUS SYLVESTRIS*

Concentração ppm (mg/kg)	Elementos
1000 - 100	Ca, K, Mg
100 - 10	F, Fe, Mn, Na, P, S
10 - 1	Al, B, Si, Sr, Zn, Ti
1 - 0,1	Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Rb, Sn
0,1 - 0,01	Bi, Br, Ce, Co, I, La, Li, Pb, Se, W
0,1 - 0,001	As, Eu, Gd, Hf, Hg, Mo, Nd, pr, Sc, Sb

FONTE: SJÖSTRÖM (1988)

2.2 PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

Polpação é o termo genérico dado ao processo de obtenção de celulose (SMOOK, 1989). O processo de polpação consiste na separação das fibras do material utilizado, usualmente madeira, através de diferentes processos. A qualidade, propriedades e utilização da polpa e papel são determinadas pelo processo utilizado (CASEY, 1981; SMOOK, 1989; KLOCK *et al*, 2005).

Os diferentes processos de polpação são classificados em três tipos principais, de acordo com seus rendimentos em polpa e da forma de energia utilizada na separação das fibras: mecânico, químico e semiquímico (CASEY, 1981). Quando se utiliza energia mecânica o rendimento é alto (85-95%), entretanto os

elementos fibrosos não têm forma definida e podem ser considerados como danificados.

Processos químicos envolvem a separação das fibras através da ação de reagentes químicos em condições específicas de temperatura, pressão, tempo e concentração dos reagentes, que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média. É comum se encontrar na literatura o termo cozimento para definir esse procedimento. Os reagentes químicos removem a lignina e outras impurezas, entretanto, também agem degradando uma fração de hemicelulose e celulose. A retirada de parte dos polissacarídeos determina a qualidade da polpa e pode também influenciar nas propriedades do papel, além de reduzir o rendimento (D'ALMEIDA, 1981; SMOOK, 1989; KLOCK *et al*, 2005).

Os processos químicos podem ser alcalinos (soda e *kraft*) e ácidos (sulfito). O processo *kraft* é o mais importante e o dominante em todo o mundo. Este envolve o cozimento de cavacos de madeira em um vaso de pressão, o digestor, com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) como reagentes químicos deslignificantes. O sulfeto de sódio proporciona aumento da velocidade de reação e de qualidade da polpa mas tem a desvantagem de formar mercaptanas e H₂S responsáveis pelo odor característico deste processo.

A polpa *kraft* origina papéis resistentes e com coloração escura (SMOOK, 1989).

Aproximadamente 80 % de lignina, 50% de hemicelulose e 10% de celulose são dissolvidos em um cozimento *kraft* convencional (SMOOK, 1989). A degradação de carboidratos gera grupos ácidos que consomem parte do álcali disponível para deslignificação. Aproximadamente 75% dos carboidratos dissolvidos na faixa de 100 -130°C são glucomanas, já as xilanas dissolvem-se a uma temperatura maior que 140°C (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000). A baixa dissolução da celulose é explicada pela difícil acessibilidade dos íons hidróxido nas regiões cristalinas da mesma.

Já os extrativos, cerca de 90% são removidos durante a fase de extração do cozimento. As gorduras e ácidos são removidos junto com o licor residual e a terebintina pode ser recuperada (SMOOK 1989).

São inúmeras as variáveis que afetam a qualidade do processo *kraft*. Estão associadas com a matéria-prima utilizada: espécie (propriedades químicas e anatômicas), densidade, qualidade dos cavacos como dimensões e estado de

decomposição e umidade e as variáveis associadas com as condições do processo: concentração do álcali ativo no licor de cozimento, sulfidez do licor, razão licor-madeira, tempo e temperatura de cozimento (expressos como uma única variável chamada Fator H) (D'ALMEIDA, 1981; SMOOK, 1989; GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

Após o período de cozimento, a pressão do digestor, quando aberto, empurra as fibras individualizadas para um tanque de descarga. Após elas passam por um depurador para retirada de nós e cavacos não cozidos e em seguida pelos filtros de lavagem de massa para retirada do licor aderente (SMOOK, 1989; D'ALMEIDA, 1981).

O processo *kraft* apresenta vantagens sobre os demais processos de polpação, as principais são (D'ALMEIDA, 1981; GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000):

- eficiência no sistema de recuperação dos reagentes;
- subprodutos valiosos como “tall-oil” e terebentina;
- produz polpa de alta resistência;
- flexibilidade quanto à matéria-prima utilizada;
- quantidades relativas de casca nos cavacos podem ser tolerada;
- tempos de cozimento curtos.

Entretanto, apresenta também algumas desvantagens tais como:

- baixo rendimento;
- alto custo de investimento na construção da fábrica;
- forte odor característico;
- alto custo de branqueamento da polpa produzida.

A qualidade da celulose é uma das características marcantes do processo *kraft*. Essa qualidade é avaliada através de alguns parâmetros dentre eles o número kappa, que é um indicativo do teor de lignina residual e conseqüentemente do rendimento e resistência da celulose; a viscosidade da polpa é outro parâmetro, estima o grau médio de polimerização da celulose, fornecendo um indicativo do quão severo foi o ataque químico às fibras e propriedades físico-mecânicas.

O número kappa é obtido através da oxidação de certa quantidade de polpa em solução de permanganato de potássio, indicando o grau de deslignificação de um cozimento e a quantidade de produtos químicos necessários ao branqueamento (SMOOK, 1989). Os fatores que podem determinar o número kappa incluem tempo

de cozimento, concentração de álcali ativo, sulfidez e temperatura (D'ALMEIDA, 1981).

Para um controle de qualidade mais eficiente do processo, com maior precisão, rapidez e praticidade o ideal seria um controle abrangendo toda a polpa produzida em tempo real, esse controle, porém, muitas vezes é feito apenas por amostragem não garantindo a qualidade total do produto.

2.3 PRODUÇÃO DE PAPEL

A polpa celulósica passa por algumas fases antes da formação do papel: a desagregação que consiste na ação mecânica para formar uma suspensão de fibras em água, em consistência adequada (D'ALMEIDA, 1988), e a refinação que segundo um fabricante de papel citado pelo mesmo autor “não existe em fábrica de papel nenhuma operação que requeira mais atenção e cuidado que a refinação, pela qual o papel adquire suas características finais”.

O processo de refinação consiste em submeter as fibras à ação mecânica com o objetivo de modificá-las, visando obter uma melhora em sua distribuição e homogeneização, evitar a formação de aglomerados e proporcionar também aumento na flexibilidade das fibras. Como consequência, aparece o processo colóide-químico de encharcamento da fibra, abrangendo os seguintes acontecimentos:

1. Esgarçamento da parede primária e fibrilação desta parede.
2. Separação das fibrilas finas e das partes de macro-moléculas de celulose.
3. Liberação dos grupos hidroxilas sobre a superfície externa da fibra, que absorvem água, encharcando-se.
4. Formação de fraturas na parede celular.
5. Alargamento e/ou compressão das fibras.

Os efeitos que o refino causa podem ser classificados em primários (fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento das fibras) e secundários que estão relacionados com as propriedades físicas da folha formada (D'ALMEIDA, 1981).

O aumento do tempo de refinação aumenta também as propriedades de arrebatamento e tração, devido ao grande contato fibra-fibra. A propriedade de

rasgo sofre um decréscimo com o aumento da refinação, devido ao grande número de cortes nas fibras. Já alvura, opacidade e porosidade sofrem declínio com a refinação pois as folhas tornam-se mais densas (SMOOK, 1989).

Após a preparação da massa ocorre a formação das folhas sobre a tela formadora que em seguida passa pela secagem.

Um indicativo da qualidade do processo é obtido através da caracterização das propriedades do papel com diversos testes. As características da fibra como tipo, comprimento, espessura da parede, ligação interfibras, danos causados pela refinação, danos químicos causados durante a polpação e aditivos utilizados definem a qualidade do produto final papel (SMOOK, 1989)

Os objetivos principais dos testes feitos nos papéis, conforme Smook (1989), são: controle do processo, controle de qualidade, programação de processo e controle econômico.

Os ensaios do papel podem ser de natureza mecânica (gramatura, resistência à tração, ao arrebentamento, ao rasgo e rigidez, absorção de energia de tensão (TEA), de natureza óptica (alvura, opacidade, brilho e cor), de natureza química (pH, umidade), de natureza elétrica (rigidez dielétrica, condutividade), propriedades superficiais (lisura), permeabilidade a fluidos (resistência à passagem do ar) (SMOOK, 1989; SANJUAN, 1997). Algumas dessas propriedades são melhor explicadas a seguir, conforme (D'ALMEIDA, 1981):

Gramatura: Afeta todas as propriedades mecânicas e algumas propriedades óticas. É importante do ponto de vista econômico na venda e compra do papel. Expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2).

Lisura: Exprime a existência de irregularidades na superfície do papel. Afeta o desempenho, a aparência e uso final do papel. Quanto mais liso for o papel, melhor e mais homogênea será a impressão.

Resistência à tração: é a força de tensão necessária para arrebentar o papel. Para a realização desse teste utiliza-se um dinamômetro e submete-se o corpo de prova em ambas as direções transversal e longitudinal a um esforço de tração uniformemente crescente até sua ruptura. A resistência individual das fibras, comprimento médio, formação e estrutura do papel afetam esse teste. A resistência à tração pode ser expressa pelo comprimento de auto-ruptura que é o comprimento necessário para uma fita de papel romper-se devido ao seu próprio peso quando suspensa por uma de suas extremidades.

Resistência ao arrebentamento: definida como a pressão necessária para produzir a ruptura do material transmitida por um diafragma elástico de área circular. O aparelho mais utilizado é o do tipo “*Mullen*”. A resistência ao arrebentamento é afetada por fatores como grau de refinação, gramatura e espessura.

Resistência ao rasgo: é a medida do trabalho total necessário para o rasgamento completo do papel, a uma distância fixada depois do rasgo ter sido iniciado. Medida em um aparelho tipo pêndulo “*Elmendorf*”. Entre os fatores que afetam essa propriedade estão o comprimento das fibras e ligação entre elas.

Resistência a passagem do ar: expressa pelo tempo (em segundos) necessário para a passagem de um volume de ar através de uma superfície do papel.

RCT (Ring Crush Test): é medida como a força de compressão aplicada perpendicularmente ao corpo de prova.

SCT (Compressive Strength Test): é medida como a força de compressão aplicada lateralmente ao corpo de prova, conforme definição do STFI - Packforsk.

Conforme Gullichsen e Fogelholm, (2000), a medição contínua on-line é desejável para um bom controle do processo de polpação traduzindo-se em exatidão, rapidez e praticidade. Muitas propriedades, tais como uniformidade da polpação, lignina residual, degradação dos carboidratos e distribuição do comprimento de fibra podem ser difíceis de quantificar on-line, tendo que recorrer a métodos laboratoriais. O autor destaca que os métodos “preditivos” não necessitam medir as propriedades básicas diretamente, mas devem refletir suas mudanças de maneira exata e significativa para poderem se correlacionar, de forma satisfatória, com as propriedades básicas em questão e proporcionar um bom controle do processo. Por exemplo, uma folha de papel pode ser feita em uma condição padrão e então, suas propriedades, tais como resistência, brilho e opacidade, serem medidas e correlacionadas com outras.

2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A região espectral do infravermelho compreende o intervalo de comprimento de onda de 0,78 μm até 1000 μm (12.800 a 10 cm^{-1}). Essa região divide-se em

infravermelho próximo, médio e distante. A Tabela 3 apresenta os limites aproximados de cada região.

TABELA 3 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO

Região	Comprimento de Onda (λ)	Número de Onda (ν), cm^{-1}	Freqüência (ν) Hz
Próximo (NIR)	0,78 a 2,5 μm	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MID)	2,5 a 50 μm	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	50 a a1000 μm	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: SKOOG *et al* (2002).

As técnicas e aplicações diferem nessas três regiões espectrais. Para absorver uma radiação infravermelha uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, assim o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Quando uma molécula dicotômica vibra, ocorre uma variação regular do momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação (ROHWEDDER, 2006). Ocorrerá uma transferência de energia e conseqüentemente absorção da radiação se a freqüência da radiação coincidir com a freqüência vibracional da molécula. Assim, também a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

As moléculas diatômicas homonucleares não absorvem radiação no infravermelho, pois nenhuma alteração no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou a rotação dessas moléculas.

As posições relativas dos átomos em uma molécula não são exatamente fixas mas variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibração e rotação em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser atribuídas a estiramentos ou a deformações angulares. Vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos e vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação angular entre duas ligações. Podem ser de quatro tipos: tesoura (scissoring), balanço (rocking), sacudida (wagging), torção (twisting) (SKOOG *et al*, 2002).

As bandas de absorção na região do infravermelho próximo são harmônicos ou combinações de bandas de estiramento fundamentais.

A radiação infravermelha foi descoberta por acaso em 1800 por Frederick Willian Herschel. O infravermelho médio tornou-se bastante popular em 1900 quando Coblentz demonstrou a possibilidade de usar esta radiação para identificar grupos funcionais de compostos orgânicos, ao contrário da radiação NIR que a princípio, foi negligenciada (PASQUINI 2003).

Em 1938, Ellis e Bath descrevem o trabalho pioneiro sobre o uso da espectroscopia NIR na determinação de água em gelatina. PASQUINI (2003) cita que os primeiros trabalhos com a tecnologia NIR e métodos de refletância difusa baseado em Kubelka-Munk foram feitas por Karl Norris no desenvolvimento de novos métodos de determinação de umidade em produtos agrícolas, primeiro pela extração de água no metanol e depois pela suspensão de sementes moídas em CCl₄. De acordo com Rohwedder (2006) uma das principais características foi o de fazer uso de mais de um comprimento de onda na correlação da luz com a concentração da espécie de interesse. Os primeiros resultados foram publicados em 1965. Outras aplicações da espectroscopia NIR no setor agrícola também foram a determinação de proteínas em grãos de milho e soja e a determinação de umidade em farinha de trigo (PASQUINI, 2006).

A espectroscopia infravermelha é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. É tipicamente usada na medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O.

A tecnologia NIR, porém, é dependente dos métodos convencionais de análises. A qualidade dos valores de referência determina o sucesso ou insucesso da técnica (SANTOS *et al*, 2005), considerando que o modelo de calibração é gerado com base nos valores convencionais da análise a ser determinada.

2.4.1 Refletância difusa

A reflexão de radiação pode ser de quatro tipos: reflexão especular, reflexão difusa, reflexão interna e reflexão total atenuada - ATR (SKOOG *et al*, 2002). A reflexão especular é definida como a razão da intensidade de radiação refletida pela

intensidade da radiação incidente (MESSERSCHMIDT, 1999). Seu uso é para caracterizar superfícies lisas de sólidos (SKOOG *et al*, 2002).

A técnica espectroscópica mais utilizada é a reflexão difusa e o fenômeno ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície da amostra, penetra, interage com as moléculas e retorna á superfície trazendo informações, a vantagem é que a amostra pode ser contínua ou fragmentada (moída). Em cada superfície plana ocorre reflexão especular e como cada superfície está orientada aleatoriamente, a radiação é refletida em todas as direções (SKOOG *et al*, 2002). O tamanho, forma e compactação das partículas afetam a intensidade do sinal. A

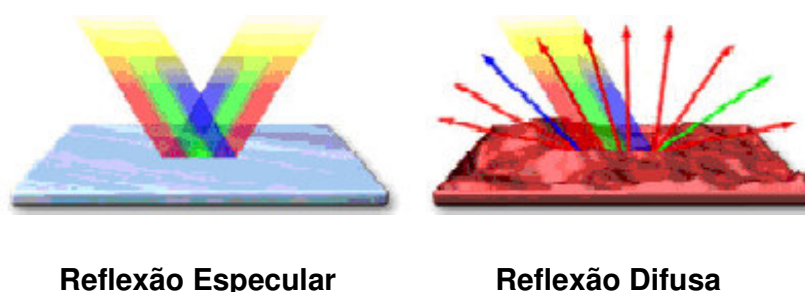


FIGURA 1 ESQUEMA DAS TÉCNICAS DE REFLEXÃO ESPECULAR E DIFUSA.

FONTE: DAVIDSON *et al*, 2005.

A intensidade da radiação refletida difusamente em termos quantitativos é definida matematicamente, a qual estabelece uma relação linear entre concentração da espécie de interesse e a refletância difusa para um meio não transparente, conforme equação 1 (SKOOG *et al*, 2002; PASQUINI, 2003).

$$f(C) = \frac{(1 - Ra)^2}{2Ra} = \frac{k}{s} \quad R = \frac{I_R}{I_{R0}} \quad (1)$$

Onde: R_a é a refletância difusa

k é o coeficiente de absorção da amostra

s é o coeficiente de espalhamento da amostra

I_R é a intensidade da radiação refletida pela amostra

I_{R0} é a intensidade da radiação refletida por um padrão

A equação de Kubelka-Munk (equação 1) é raramente empregada, sendo substituída pela equação 2, Os resultados são semelhantes àqueles obtidos pela equação de Kubelka-Munk para pequenos valores de refletância, que constituem a grande maioria dos casos, na qual pode ser assumido um comportamento linear entre a concentração e $\log 1/R$ (PASQUINI, 2003).

$$f(C) = \log \frac{1}{R} \qquad R = \frac{I_R}{I_{R0}} \qquad (2)$$

2.4.2 Características da utilização da espectroscopia NIR

Na produção de celulose e papel é de grande importância um controle rigoroso na qualidade da madeira e polpa celulósica para que possam ser garantidos padrões homogêneos no produto final. No processo industrial hoje há uma grande necessidade de monitoramento rápido e confiável e é cada vez mais notável uma preocupação com a avaliação e padronização da matéria-prima. Técnicas alternativas como modelos de métodos multivariados usando espectroscopia NIR têm se mostrado uma ferramenta valiosa na análise da qualidade da matéria-prima empregada.

A espectroscopia no Infravermelho Próximo tem sido amplamente utilizada em diversos segmentos da indústria como o alimentício, rações, petroquímica, têxtil, farmacêutico entre outros, e nas diferentes áreas de conhecimento como ciências agrícolas, biotecnologia, medicina, química clínica, ciências ambientais, dentre outras (WORMAN, 1999; BICKEL, 1990).

Inúmeras aplicações são reportadas na literatura, visando tanto resultados qualitativos quanto quantitativos conforme os parâmetros de interesse. O grande desenvolvimento da técnica é devido à crescente disponibilidade de recursos computacionais e de “softwares” quimiométricos que permitem calibrações multivariadas de grande complexidade. O avanço na instrumentação NIR tem mostrado um melhor desempenho em laboratório e em aplicações on-line (BICKEL, 1990). Olsson *et al* (1995), observam que uma das maiores vantagens do método é

a rapidez de análise. Após o equipamento ser calibrado a predição da propriedade de interesse é em torno de um minuto.

Quando comparado aos métodos químicos tradicionais a técnica NIR apresenta diversas vantagens, tais como a ausência de preparação da amostra (ou mínima preparação), a rapidez (tipicamente menos que 30 segundos na aquisição dos espectros), uma técnica limpa (não gera resíduos), ser um método não destrutivo e não invasivo, baixo custo operacional, aplicável a um grande número de amostras com distintos grupos químicos (C-H, N-H, S-H, O-H), possibilidade de monitoramento on-line e de múltiplas análises em um único espectro. (WILLIAMS; NORRIS, 2001; POPE, 1995; BICKEL, 1990; MULLER, 1989; EASTY *et al*, 1990).

2.4.3 Calibração multivariada

A complexidade de análise dos espectros NIR, em função da sobreposição das bandas e das informações da amostra transportadas pela radiação requerem análise por técnicas especiais que utilizem toda a informação contida nos espectros, permitindo que mil ou mais comprimentos de onda que são registrados em um único espectro possam ser analisados. Essas técnicas são denominadas de técnicas multivariadas, onde há a relação de um conjunto de respostas, enquanto a calibração univariada relaciona uma única resposta (variável) com a propriedade de interesse.

A calibração multivariada consiste em encontrar um algoritmo matemático que estabeleça uma relação entre os dados de referência do analito e a resposta instrumental, conforme esquema nos dados de calibração mostrado na Figura 2. Ferreira (1999) cita que constantes de proporcionalidade individuais entre concentração e intensidade de absorção são construídas através de curvas de calibração em cada comprimento de onda.

Compreende as etapas de modelagem (calibração) e de validação (FERREIRA, 1999). O modelo matemático desenvolvido na etapa de calibração determina um vetor de coeficientes de regressão que estabelece uma relação entre o sinal medido e a propriedade que se deseja quantificar na amostra. Validar o modelo significa testar a confiabilidade da etapa de calibração, comparando os

resultados previstos pelo modelo com os resultados esperados (MESSERSCHMIDT, 1999).

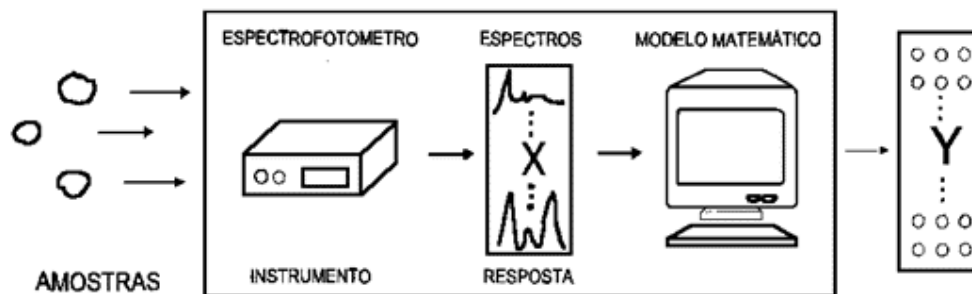


FIGURA 2 - ESQUEMA NOS DADOS DE CALIBRAÇÃO
 FONTE: FERREIRA (1999)

A calibração tem como principais vantagens o fato de permitir determinações mesmo na presença de interferentes. A realização de determinações simultâneas de mais de um analito e apresentar uma diminuição do erro estimado no modelo por ser um método que utiliza muitas variáveis (PARREIRA, 2003).

Os dados espectrais são organizados em uma matriz X ($n \times m$), correspondendo às variáveis independentes. Nesta matriz cada linha corresponde a uma amostra e as colunas à variável medida, que podem ser testes físicos, químicos, biológicos, resposta de um instrumento. As variáveis dependentes são apresentadas por uma matriz Y correspondente às propriedades de interesse da amostra, que se deseja correlacionar com a matriz X (MESSERSCHMIDT, 1999).

Várias ferramentas quimiométricas são encontradas para o uso da informação espectroscópica do NIR (OTTO, 1998 citado por PASQUINI, 2003). A escolha de qual método utilizar está relacionado com o conjunto de dados investigados, os mais comuns são Regressão Linear Múltipla (Multiple Linear Regression - MLR), Regressão de Componentes Principais (Principal Component Regression - PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Square Regression - PLS). Em todas estas é observada uma relação linear entre as variáveis espectrais e a propriedade a ser determinada (PASQUINI, 2003).

A validação pode ser do tipo interna ou externa. O tipo interna é aquela em que são usadas as mesmas amostras do conjunto de calibração (validação cruzada) e do tipo externa quando é usado um conjunto de amostras não utilizadas na calibração para avaliar a capacidade de predição.

O procedimento na validação cruzada (Cross-Validation) se dá removendo uma amostra ou um determinado grupo de amostras da matriz de dados original. O modelo de calibração é estabelecido nessa matriz e a partir desse modelo as propriedades do conjunto removido são previstas, repetindo para cada amostra removida do conjunto ou para cada pequeno grupo de amostras. O parâmetro geralmente utilizado para verificar a eficácia do modelo é o erro da validação interna, que é dado pelo RMSEV (Root Mean Square Error of Validation).

Após a etapa de avaliação da validação interna é possível utilizar o modelo na previsão da propriedade analisada utilizando amostras desconhecidas (validação externa). Nesse caso a literatura recomenda avaliar o modelo através do RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction), dado pela equação 3 (FERREIRA, 1999; PASQUINI, 2003).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{N_p}} \quad (3)$$

onde, \hat{y}_i é valor previsto pelo modelo para a amostra i ,
 y_i é o valor referência da propriedade analisada para a amostra i ,

N_p é o número de amostras.

2.4.4 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por PLS é uma técnica multivariada empregada em modelos quantitativos. Utiliza toda informação espectral para extrair informações relevantes e relacioná-las com a variável de interesse.

A técnica decompõe a matriz de dados espectrais X em variáveis latentes, em termos da soma de várias matrizes M_i , relacionando-as com a matriz de dados Y, mais uma matriz de erro E que corresponde a parte não modelada de X. A matriz X corresponde a soma do produto dos vetores t e p . A matriz M_i corresponde as

Componentes Principais (FERREIRA, 1999; CORDEIRO, 2006). As matrizes X e Y são decompostas como segue nas equações 4, 5 e 6.

$$X = M_1 + M_2 + \dots + M_a + E \quad (4)$$

$$X = t_1 p_1 + t_2 p_2 + \dots + t_a p_a + E \quad (5)$$

$$X = TP' + E \quad (6)$$

Onde T é a matriz que apresenta os escores e P é a matriz dos pesos (loadings). A matriz dos escores contém informações de como as amostras estão relacionadas umas com as outras e a matriz dos “loadings” contém informações de como as variáveis estão relacionadas umas com as outras (MESSERSCHMIDT, 1999).

A matriz de Componentes Principais são combinações lineares não correlacionadas das variáveis originais que busca explicar a estrutura de variância-covariância da matriz de dados Johnson e Wichern (1998) e busca extrair os autovalores e autovetores da matriz de covariância ou correlação de X. Os autovalores mostram quanto da variabilidade cada fator remove de X e cada autovetor explica a máxima variância possível nos dados (MESSERSCHMIDT, 1999; JOHNSON; WICHERN, 1998). Para a regressão por PLS usa-se o termo variáveis latentes para designar componentes principais devido se utilizar informações do vetor das variáveis dependentes na construção das componentes principais. Definem-se quantas variáveis latentes utilizar na validação cruzada (PARREIRA, 2003).

A matriz de variáveis dependentes Y é decomposta da mesma maneira, conforme equação 7.

$$Y = UQ' + F \quad (7)$$

onde, U é a matriz que representa os escores, Q é a matriz de pesos e F a matriz dos resíduos.

As duas matrizes estão relacionadas através dos escores de X e Y, via uma regressão linear na forma, conforme equação 8.

$$u = bt + e \quad (8)$$

onde, b é o coeficiente de regressão para cada variável latente.

A robustez do método PLS é uma característica importante, já que permite que novas amostras sejam incluídas ou retiradas do modelo de calibração sem alteração significativa do mesmo (GELADI; KOWALSKI, 1986). Este método é ideal para processos industriais nos quais é comum, devido à vários fatores, ocorrerem variações nas propriedades.

Devido ao crescente uso das técnicas de análises por Infravermelho e calibração multivariada, em 1995, a American Standard for Testing and Materials (ASTM) lançou a norma ASTM 1655-05, chamada de Práticas Padrão para Análises Quantitativas Multivariadas por Infravermelho (Médio e Próximo) que guia o processo de calibração multivariada.

Os dados espectrais podem não ter uma distribuição adequada dificultando a sua interpretação, sendo necessário utilizar ferramentas de pré-processamento dos dados, com o objetivo de melhorar o modelo multivariado. A literatura reporta inúmeros procedimentos dentre eles: centrar na média, autoescalar os dados, normalização, alisamento, cálculo de derivada, correção da linha base, correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) entre outros (THOMAS, 1994; MESSERSCHIMIDT, 1999; FERREIRA, 1999; PASQUINI, 2006). Além disso, possíveis fontes de variações nos dados espectrais incluem orientação da amostra, imperfeições na superfície da amostra, no caso da madeira, espessura, direção das fibras, rugosidade, condições geométricas (TSUCHIKAWA *et al*, 2000).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

A polpa celulósica utilizada nesse estudo foi proveniente de polpação *Kraft* industrial não-branqueada da empresa Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda, coletadas sempre no mesmo ponto do processo e no mesmo horário. O período de coleta foi de março de 2006 á dezembro de 2006 compreendendo um total de 138 amostras.

As amostras contém misturas de espécies de *Pinus taeda* e *Pinus eliotti* e *Eucalyptus dunni*. A quantidade de *Eucalyptus dunni* varia de 0% a 50%, conforme apêndice 3.

As folhas de papel obtidas da polpa celulósica coletada foram feitas no laboratório de experiência da empresa Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda, com gramatura de 80 g/m².

O papel industrial foi coletado em seguida á coleta da polpa tomando o cuidado de que os mesmos fossem representativos da mesma. As gramaturas variaram entre 115 g/m² a 440 g/m².

Todas as amostras foram posteriormente encaminhadas ao Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal do Paraná.

De posse das amostras, uma parte da polpa foi encaminhada ao Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná para realização das análises químicas. Outra parte foi compactada e outra foi separada "in natura", secadas ao ar e encaminhadas para a aquisição dos espectros NIR.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análises químicas da polpa

Os procedimentos para determinação de extrativos, número *kappa*, viscosidade, alfa-celulose, beta-celulose e gama-celulose, seguiram as normas

técnicas da TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI, 2004-2005) que são:

- T204 cm – 97: Extrativos na madeira e polpa.
- T236 om - 99: Número Kappa.
- T230 om–99: Viscosidade na polpa (método do viscosímetro por capilaridade).
- T203 cm – 99: Alfa -, beta - e gama – celulose na polpa.

As análises foram realizadas em duplicata. O teor de alfa-, beta- e gama – celulose e a viscosidade foram realizados após utilização de clorito de sódio (NaClO_2), visando remoção seletiva de lignina.

A viscosidade foi obtida dissolvendo-se uma amostra da polpa em Etilenodiamina Cúprica.

A quantidade de extrativos foi determinada mediante o uso do solvente diclorometano (CH_2Cl_2).

A compactação das amostras de polpa foram feitas colocando uma quantidade de polpa e pequena quantidade de água em kitassato a vácuo e a superfície uniformizada enquanto o vácuo atuava. Após, as amostras foram deixadas secando ao ar para não sofrer degradação da celulose por temperatura caso fossem secadas em estufa, pois poderia interferir na análise dos espectros.

3.2.2 Análise das folhas de laboratório

Os testes das folhas feitas em laboratório são determinados para diferentes níveis de refinação, do nível 0 (sem refino) ao nível 6 (nível máximo aqui determinado) para todas as propriedades de interesse. Seis folhas foram confeccionadas de cada amostra uma em cada nível de refinação.

Padronizou-se o nível de refinação para um valor representativo da escala industrial de produção do papel. Assim, para todas as amostras e todas as propriedades analisadas os valores de freeness quando não apresentavam diretamente o valor determinado foram interpolados para tal. Esses valores foram então correlacionados com os valores obtidos pela Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) através da calibração multivariada.

Freeness ($^{\circ}\text{CF}$) é uma medida da resistência à drenagem da suspensão de fibras antes da formação das folhas com diferentes tempos de refinação (nesse estudo: a etapa inicial sem refino até 60 minutos de refinação).

3.2.3 Equipamento utilizado

Para a obtenção dos espectros NIR foi utilizado o espectrofotômetro FEMTO modelo FemWin 900, de fabricação nacional. Os espectros foram obtidos em modo de refletância difusa ($\log 1/R$) com intervalo de 1 nm compreendendo a faixa de 1100 a 2500 nm. Os modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos utilizando o software Unscrambler®, versão 9.1.

As fotomicrografias do papel e folhas de laboratório foram feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI, modelo Quanta 200 ambiental.

3.2.4 Obtenção das fotomicrografias

As amostras foram examinadas sem a necessidade de metalização. Análise em modo baixo vácuo com voltagem de 15 KV e pressão na câmara de análise de 0,45 Torr (0,6 mbar).

3.2.5 Obtenção dos espectros NIR

A aquisição dos espectros e o desenvolvimento dos modelos seguiram a Norma técnica ASTM 1655-05 (Práticas Padrão para Análises Quantitativas Multivariadas por Infravermelho (incluindo NIR)).

Os espectros referentes à polpa celulósica foram obtidos de duas formas: polpa na forma “in natura” e polpa “compactada”, a fim de testar qual a melhor metodologia para esse tipo de material. Para a forma “in natura” foram obtidos três espectros de cada amostra com o objetivo de melhor representar as interferências geométricas quando a radiação infravermelha incide. Já para a forma compactada foi obtido um espectro apenas de cada amostra já que a compactação foi realizada visando retirar as interferências geométricas da amostra.

Considerando que a banda de absorção no Infravermelho Próximo para moléculas de água interfere ou pode “mascarar” informações relevantes, as amostras foram secas ao ar e sua umidade determinada no momento da aquisição dos espectros. O teor de umidade médio das amostras foi de 15%. As formas da amostra estão representadas nas Figuras 3 e 4.



FIGURA 3 - POLPA “IN NATURA”



FIGURA 4 - POLPA COMPACTADA

A partir da utilização dos dados espectrais foram desenvolvidos os modelos matemáticos utilizando a técnica de calibração multivariada de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Para as folhas de laboratório foram obtidos 6 espectros para cada amostra correspondendo aos 6 diferentes níveis de refinação e sucessivamente calculado a média dos espectros, obtendo - se um único valor espectral.

Para o papel foram obtidos 2 espectros de cada amostra os quais significavam a bobina de papel industrial A Z e calculados espectros médios. Os testes para o papel em escala industrial são feitas nos lados comando(A) e acionamento(Z) da máquina de papel.

A Figura 5 representa um espectro característico de polpa celulósica no NIR com o espectro médio e desvios máximo e mínimo em comprimento de onda de 1100 à 2500 nm.

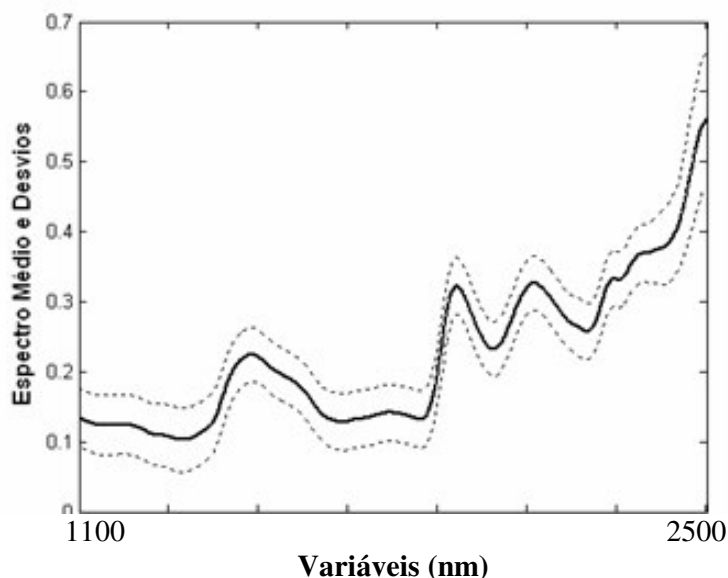


FIGURA 5 - ESPECTRO MÉDIO E DESVIO APRESENTADO PELAS AMOSTRAS UTILIZADAS NA FASE DE CALIBRAÇÃO (N=108)

3.2.6 Pré-processamento dos dados

Os espectros foram processados integralmente e os dados centrados na média visando a redução da dimensão do modelo construído. Esta operação matemática consiste em subtrair o valor de cada elemento da coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz onde todas as colunas têm a média igual a zero (THOMAS, 1994, citado por MESSERSCHMIDT, 1999).

Diversos tipos de pré-processamento de dados podem ser aplicados aos espectros originais antes do desenvolvimento do modelo, pois a distribuição dos dados pode não ser adequada para a extração das informações. Assim, os procedimentos utilizados foram:

- Alisamento por média móvel - Um novo valor de ponto médio é calculado usando um número de pontos adjacentes onde os dados são ordenados em grupos. O primeiro grupo é obtido usando a série de valores à esquerda e à direita formando, assim, o ponto central. O próximo grupo é formado movendo-se um ponto a cima do primeiro valor, obtendo-se da mesma forma a média para o ponto central desse grupo e assim sucessivamente resultando em valores médios para todos os pontos. Usado para redução de ruídos espectrais;

- Normalização - O procedimento consiste em dividir cada intensidade do espectro pela média e usado para deixar os dados numa mesma escala;

- Correção Multiplicativa do Sinal (MSC) - Cada espectro é corrigido em relação ao espectro de uma amostra referência (correspondente à média espectral das amostras) de forma que todas tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra referência. Os efeitos podem ser causados, por exemplo, por fenômenos físicos e tamanho de partículas os quais influenciam diretamente na forma dos espectros. Esse pré-processamento corrige as variações do espalhamento da radiação e assume o mesmo coeficiente de espalhamento para todos os comprimentos de onda, não levando em consideração variações devidas às variações químicas.

- Variação Normal Padrão (SNV) - Nesse procedimento cada espectro é corrigido individualmente sendo os valores centrados e posteriormente escalados pelo desvio padrão calculado dos valores espectrais individuais e usado para remover a variação da inclinação e corrigir os efeitos do espalhamento da radiação. O resultado é similar ao MSC e:

- Primeira e Segunda Derivada - Com o cálculo da primeira derivada variações da linha de base são eliminadas, mas também pequenas diferenças espectrais são realçadas e a segunda derivada remove variações na inclinação.

Os pré-processamentos foram aplicados conforme estudo preliminar do espectro, ou região espectral de interesse e objetivando a minimização do RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction).

3.2.7 Número de variáveis latentes

A escolha do número de variáveis latentes é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento do modelo. A validação cruzada foi utilizada como ferramenta no auxílio da seleção do número de variáveis latentes. Se o número for muito baixo, informações importantes podem não ser modeladas e se for alto, embora melhore o ajuste do modelo de calibração, incluirá ruído no modelo. Se o número de variáveis latentes não for adequado prejudicará o modelo.

O parâmetro envolvido na seleção das variáveis latentes para cada modelo desenvolvido foi o que proporcionasse o menor erro médio quadrático de previsão (RMSEP) na validação cruzada. Os valores previstos pelo modelo e os valores referência são então comparados.

Para cada modelo desenvolvido apresentado nos resultados está especificado o número de variáveis latentes utilizado.

3.2.8 Qualidade do modelo proposto

Para cada modelo desenvolvido foram avaliadas as amostras que se apresentaram como mal modeladas ou como pontos discrepantes, identificadas como “*outliers*”. O gráfico de Resíduos versus “*Leverage*” foi utilizado como critério na identificação dessas amostras (Gráfico 6).

“*Leverage*” representa a influência de uma amostra no modelo de regressão. Geometricamente pode ser interpretada como a distância de uma amostra ao centróide do conjunto de dados. Se a amostra tem um valor de “*leverage*” pequeno significa que ela está tendo pouca influência no modelo, mas se esse valor é alto e há uma discrepância em relação ao conjunto amostral, a amostra pode estar exercendo uma influência negativa no modelo.

Os dados originais dos espectros foram revistos para todas as amostras que apresentavam alto resíduo e alta “*leverage*” para que, assim, fossem removidas do conjunto de calibração como “*outliers*”.

Na Figura 6 pode-se observar um exemplo de gráfico de Resíduos versus *Leverage* o qual indica os outliers de cada modelo. E na Figura 7 um exemplo de erro de calibração (RMSEC) e de Validação Interna por Componente Principal

através do qual define - se o número de variáveis latentes a ser utilizado para cada modelo desenvolvido.

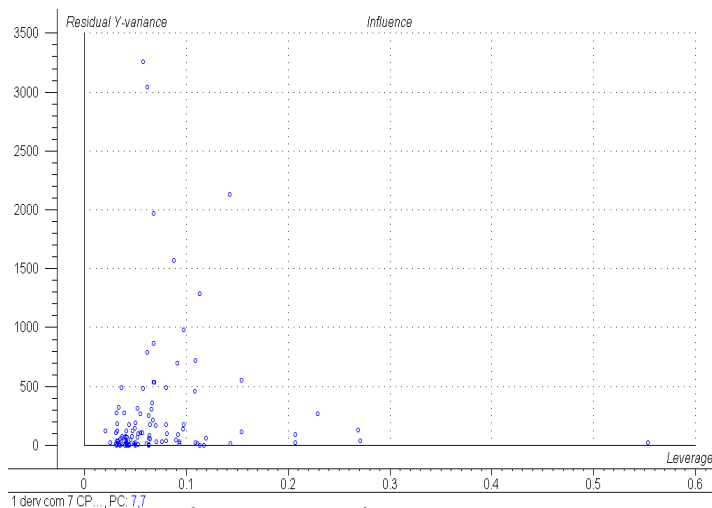


FIGURA 6 - GRÁFICO DE RESÍDUO X LEVERAGE

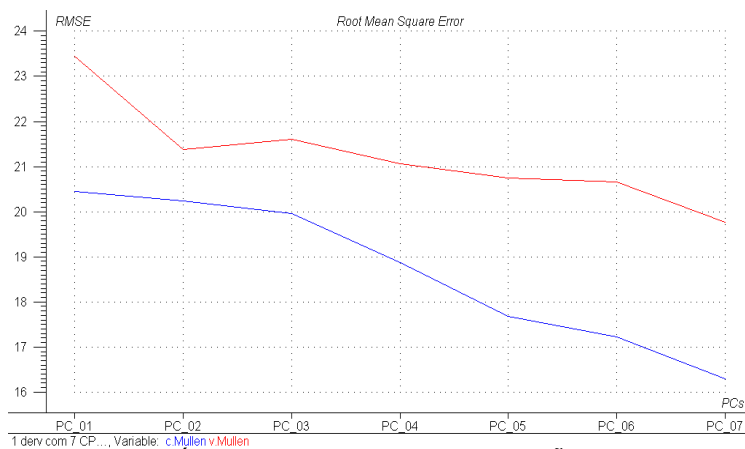


FIGURA 7 - GRÁFICO DO ERRO DE CALIBRAÇÃO (MENOR) E VALIDAÇÃO INTERNA (MAIOR) POR COMPONENTE PRINCIPAL

Após verificado a qualidade do modelo de calibração, este foi testado com novas amostras, que não fizeram parte do conjunto de calibração, para avaliar a capacidade preditiva do modelo.

Para avaliação dos modelos comparando valores preditos e observados foram medidas a acurácia e a precisão dos modelos. Segundo KOHN *et al* (1998) através do viés médio avalia-se a acurácia média dos modelos sendo que, quanto mais próximo de zero o valor do viés médio, mais acurado o modelo. Já a precisão, representa a variabilidade média da distância entre o valor predito e o valor

observado, sendo avaliada pela raiz quadrada média do erro de predição (RQMEP) ou pelo erro residual. As fórmulas de cálculo são apresentadas nas equações 9, 10 e 11:

$$ViésMédio = \frac{\sum (predito - observado)}{n^{\circ} \text{ observações}} \quad (9)$$

$$RQMEP = \sqrt{\frac{\sum (predito - observado)^2}{n^{\circ} \text{ observações}}} \quad (10)$$

$$Erro \text{ Residual} = \sqrt{(RQMEP^2 - (viésmédio)^2)} \quad (11)$$

O Erro Residual significa o erro que resta no modelo após exclusão do erro pelo viés médio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Os resultados referentes aos valores máximos, valores mínimos, média e desvio padrão para as determinações de teor de extrativos, número kappa, viscosidade, alfa-, beta- e gama – celulose em polpa celulósica realizadas nesse estudo pelo método convencional de análise são mostrados na Tabela 4 (Tabela 9 - Apêndice).

TABELA 4 - VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS ANALISADAS

Amostras	Extrativos (%)	Número Kappa	Viscosidade (m.Pa/s)	Alfa-celulose (%)	Beta-celulose (%)	Gama-celulose (%)
Máximo	1,00	120,30	67,77	92,97	14,10	19,94
Mínimo	0,13	71,10	24,94	72,47	0,00	6,19
Média	0,52	102,23	43,32	84,87	3,28	11,91
Desvio Padrão	0,20	7,37	8,98	5,01	3,51	2,87

Os resultados apresentaram as seguintes variações: para teor de extrativos em diclorometano entre 0,13% e 1,00%, número *kappa* entre 71,10 e 120,30, viscosidade entre 24,94 e 67,77 m.Pa/s, alfa-celulose entre 57,90% e 92,97%, beta-celulose entre 0% e 23,15% e gama-celulose entre 6,19% e 44,53%. Os valores estão dentro de padrões aceitáveis e a variação para todas as propriedades analisadas deve-se ao uso de Eucalipto misturado com Pinus, o que pode ocasionar maiores e menores valores descritos, conforme variação da porcentagem utilizada.

MORAIS *et al*, (2005) estudando composição do *Pinus oocarpa* encontrou 59,05% de α -celulose; 21,22% de hemiceluloses A e B; 25,18% de lignina; 2,78% de extrativos em diclorometano; 4,38% de extrativos em etanol: tolueno; 4,31% de extrativos em água quente e 1,26% de cinzas, observando que essa possui um valor de inorgânicos mais elevado comparado-se com o de outras madeiras. Os principais constituintes do extrato diclorometano dessa madeira, conforme autores, foram os ácidos diterpênicos, além dos ácidos palmítico e oléico.

Fengel e Wegener (1989) apresentaram para a madeira de *Pinus sylvestris* um teor de 52,2% de α -celulose, teor de holocelulose de 74,3%, sendo 21,7% de

hemiceluloses A e B. A fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5% é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24% é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado α -celulose.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

4.2.1 Teor de extrativos

No desenvolvimento do modelo PLS para o teor de extrativos em diclorometano foram usadas 94 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 40 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Na validação externa duas amostras foram retiradas do conjunto por se comportarem como *outliers*. Os dados foram testados com todos os tipos de pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com derivada. Os resultados apresentados referentes ao teor de extrativos referem-se a amostragem de polpa compactada por apresentarem valores de RMSEP menores e o modelo ser mais adequado aos valores obtidos pelo método convencional de análise.

Foi possível observar que cinco variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando-se o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,82 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 0,12% (Gráfico 1) e de 0,52 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 0,18% (Gráfico 2). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,58 com erro médio de predição de 0,15% (Gráfico 3).

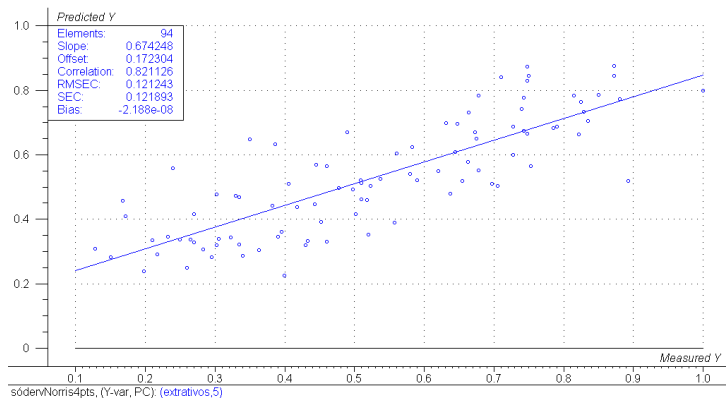


GRÁFICO 1 - CALIBRAÇÃO PARA EXTRATIVOS

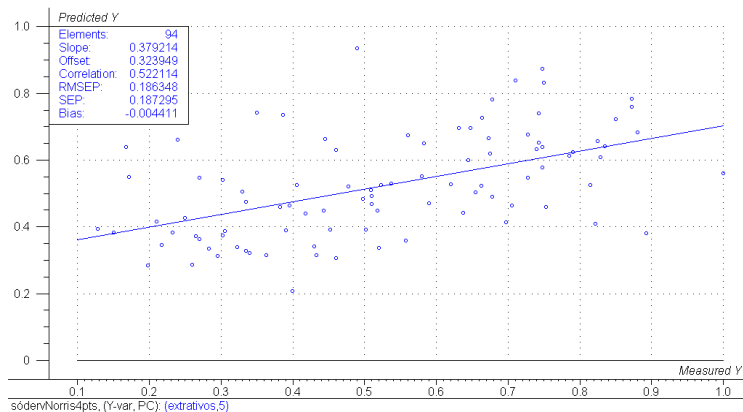


GRÁFICO 2 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA EXTRATIVOS

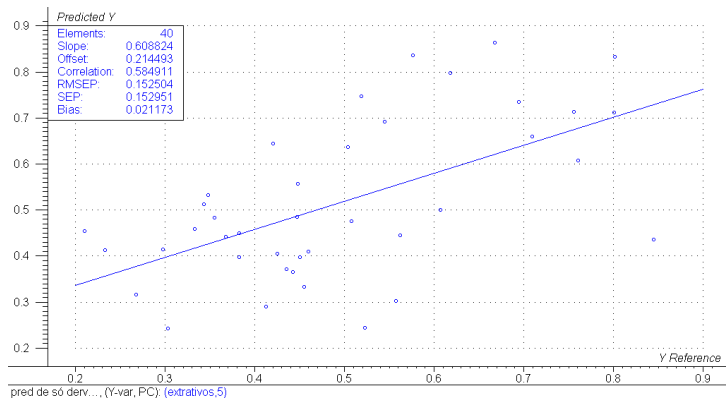


GRÁFICO 3 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA EXTRATIVOS

Os valores preditos e observados divergem tanto pelo fato das diferentes formas de utilização das amostras, como pela escolha do solvente utilizado que foi o diclorometano, embora, nota-se pelo Gráfico 4 que os valores preditos pelo NIR e os

valores referência obtidos pelo método convencional seguem a mesma tendência.

Segundo Perissoto *et al*, (2002), o diclorometano mesmo sendo utilizado preferencialmente aos demais solventes para extração em polpas e madeira, remove apenas ceras e gorduras, restando outros componentes químicos na polpa. Os componentes restantes de acordo com Unçar e Fengel (1995) podem ser: carboidratos de baixa massa molecular, sais e outros compostos solúveis em água, como sais orgânicos, açúcares, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas.

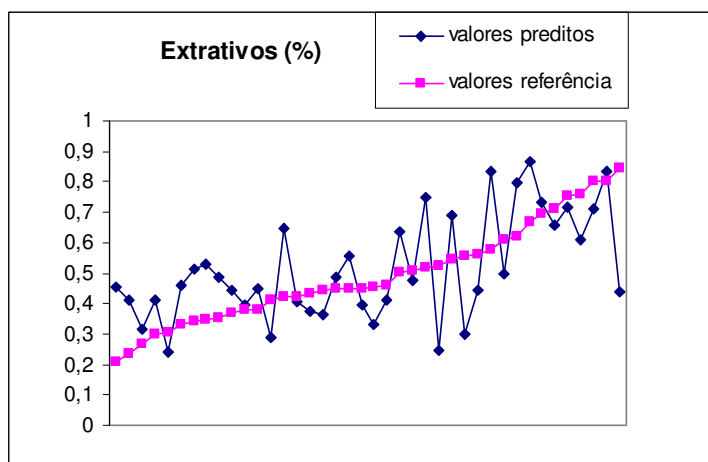


GRÁFICO 4 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA TEOR DE EXTRATIVOS

Santos *et al*, (2005) estudando o uso do NIR para prever densidade básica, teor de extrativos e lignina *Klason* em cavacos, obteve para extrativos em álcool/tolueno correlação de 0,89 com erro médio de predição de 0,22%. Pasquini (2006) utilizou o NIR para o desenvolvimento de modelos para estimar teor de lignina total, densidade básica e teor de extrativos em etanol/tolueno em serragem de madeira de eucalipto. Obteve, na validação externa, para o teor de extrativos 0,86 de correlação com erro padrão de previsão SEP = 0,38%.

4.2.2 Número Kappa

No desenvolvimento do modelo PLS para número *kappa* foram usadas 98 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 40 amostras

para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os resultados apresentados referentes ao número *kappa* referem-se a amostragem de polpa “in natura”. Para essa forma de aquisição dos espectros os mesmos foram obtidos em triplicata, dando um total de 414 espectros, sendo 294 para calibração e 120 para validação externa.

Na calibração foram retiradas sete amostras (21 espectros) e mais 8 espectros referentes a 8 amostras do conjunto por se comportarem como *outliers*, analisando essas amostras pode-se constatar que cinco destas eram amostras que apresentavam teor de eucalipto de 50%, diferente das demais, e oito apresentavam alto *leverage* e alto resíduo, o que caracteriza *outlier*. Na validação externa quatro espectros referentes a quatro amostras foram retirados do conjunto por se comportarem como *outliers*. Dez variáveis latentes foram necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com derivada Norris (nove pontos).

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,85 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 3,60% (Gráfico 5) e de 0,73 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 4,75% (Gráfico 6). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,56 com erro médio de predição de 3,25% (Gráfico 7).

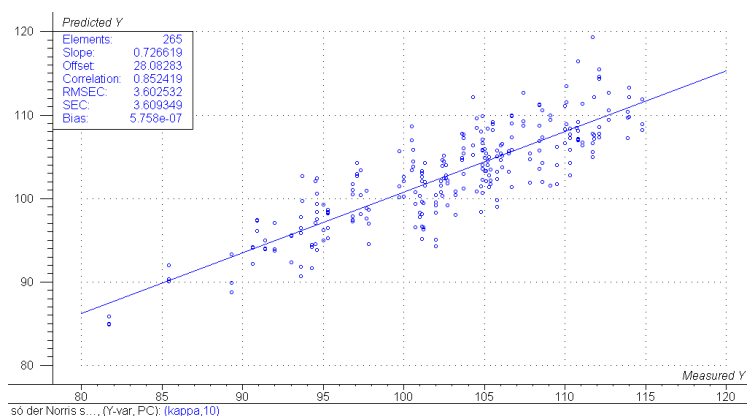


GRÁFICO 5 - CALIBRAÇÃO PARA NÚMERO *KAPPA*

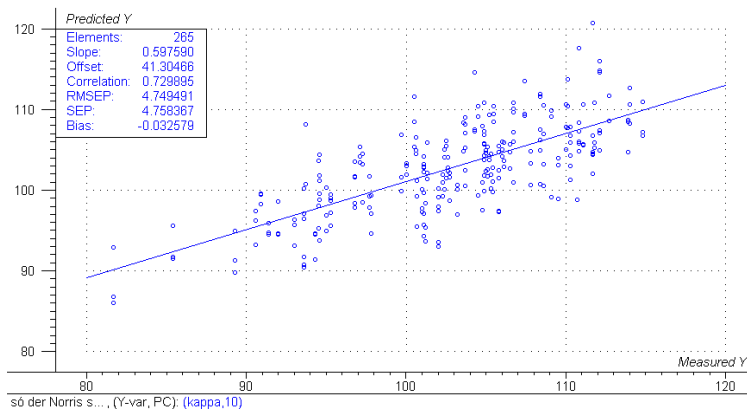


GRÁFICO 6 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA NÚMERO KAPPA

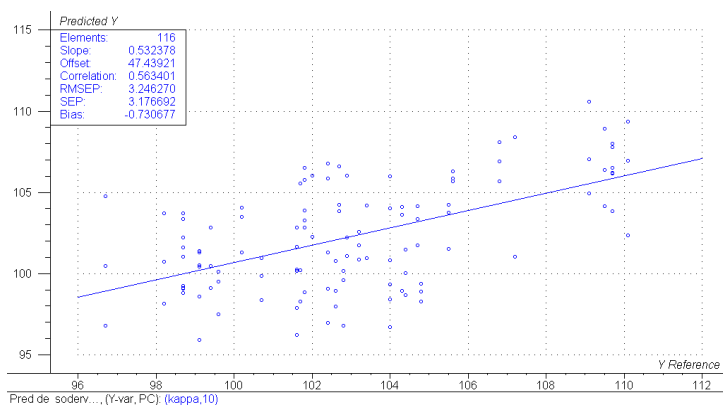


GRÁFICO 7 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA NÚMERO KAPPA

Antii *et al*, (2000) avaliaram o uso da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e calibração multivariada para detectar distribuição de número *kappa* em cozimentos de laboratório de polpa *kraft*, concluindo que os modelos desenvolvidos apresentaram boas previsões da média de número *kappa* assim como do desvio padrão em torno da média. Segundo os autores, o método pode ser usado para controlar e monitorar polpas não homogêneas durante o processo de cozimento.

Olsson *et al* (1995) estudaram 46 amostras para prever através da espectroscopia NIR e calibração multivariada valores de rendimento, número *kappa* e quantidade de lignina, glucose, xylose e ácido urônico em polpa *kraft* em diferentes condições de cozimento para simular a variabilidade de um processo de digestão. A equação de Kubelka-Munk, MSC e segunda derivada, definidos através de análise fatorial foram utilizados para estabelecer a melhor função de linearização (ou combinação) para com isso obter o menor erro de previsão. Os autores concluem

que o método não é sensível a diferenças nas condições do processo e que se mostrou mais preciso na predição de lignina do que de número *kappa*.

Para Santos *et al*, (2006) “é indispensável uma alta qualidade e uniformidade da polpa celulósica produzida”. Estes autores correlacionaram métodos convencionais de análise de número *kappa*, além de outros parâmetros de celulose *kraft* de eucalipto, com a espectroscopia no Infravermelho Próximo, os espectros foram obtidos na polpa original e em folhas de laboratório sendo que nestas os modelos foram mais satisfatórios, apresentando correlação de 94% na validação cruzada com erro de 0,48 e 96% na validação externa com erro de 0,4 para número *kappa*.

Observa-se no Gráfico 8 que os aos valores preditos pelo NIR e os valores obtidos pelo método convencional seguem a mesma tendência. Os valores aqui encontrados para número *kappa* estão de acordo com a literatura.

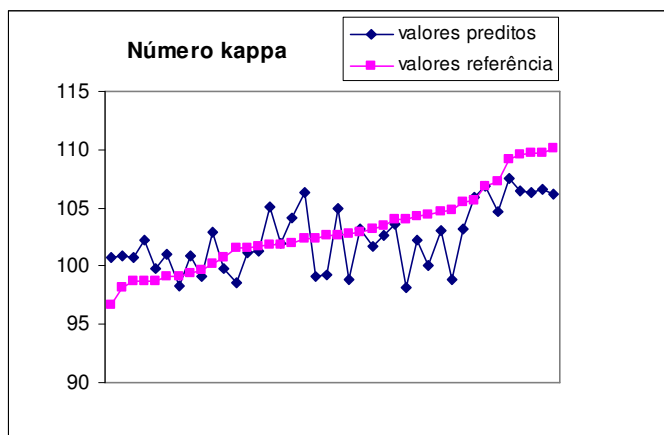


GRÁFICO 8 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA NÚMERO *KAPPA*

4.2.3 Viscosidade

No desenvolvimento do modelo PLS para viscosidade foram usadas 75 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 15 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os resultados apresentados referentes a viscosidade referem-se a amostragem de polpa “in natura”, logo, os espectros foram obtidos em triplicata

dando um total de 270 espectros, sendo 225 para calibração e 45 para validação externa.

Na calibração foram retirados 6 espectros correspondente a seis amostras do conjunto por se comportarem como *outliers*. Analisando-se essas amostras foi constatado que três destas eram amostras que apresentavam teor de eucalipto de 50%. Na validação externa seis espectros referentes a duas amostras foram retiradas do conjunto por se comportarem como *outlier*. Sete variáveis latentes foram necessárias no desenvolvimento do modelo, observando-se o menor valor de erro de previsão. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com segunda derivada, com 11 pontos.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,69 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 6,91% (Gráfico 9) e de 0,51 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 8,41% (Gráfico 10). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,57 com erro médio de predição de 5,28% (Gráfico 11).

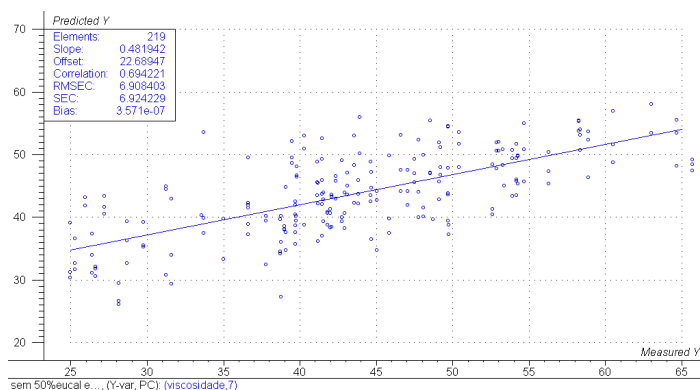


GRÁFICO 9 - CALIBRAÇÃO PARA VISCOSIDADE

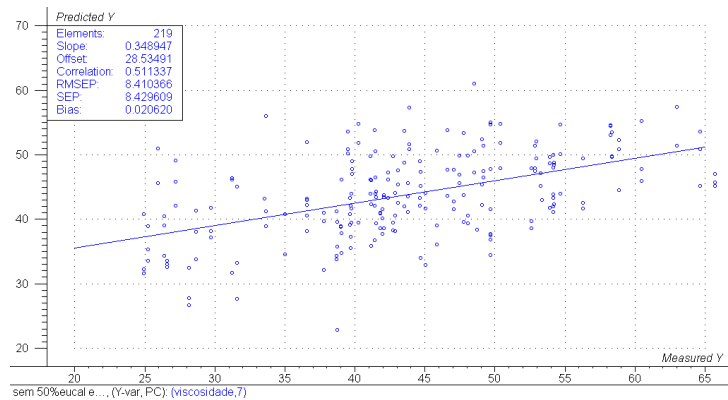


GRÁFICO 10 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA VISCOSIDADE

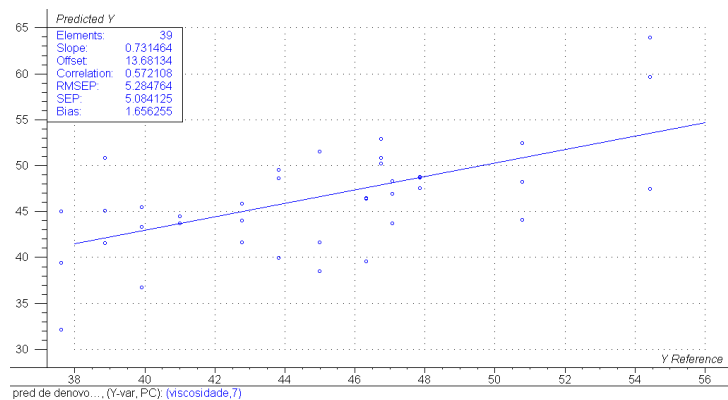


GRÁFICO 11 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA VISCOSIDADE

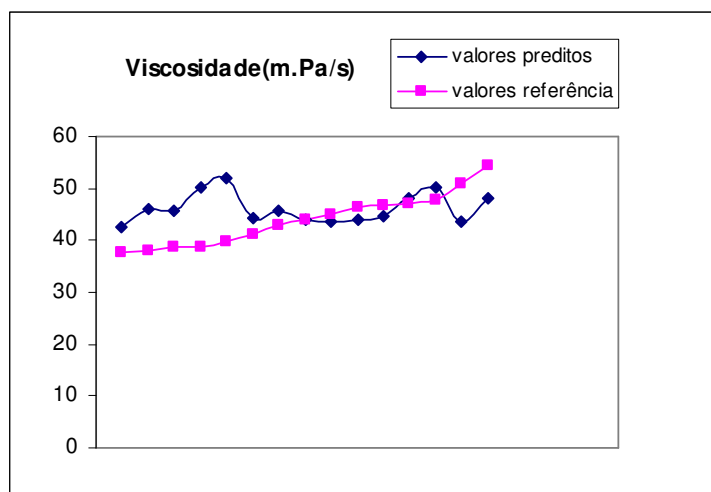


GRÁFICO 12 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA VISCOSIDADE

Caldeira *et al*, (2003), avaliaram viscosidade de polpa celulósica marron e branqueada, dentre outras propriedades e obtiveram coeficiente de correlação na calibração de 0,96 e na validação de 0,94 relatando que as propriedades estudadas podem ser determinadas de maneira eficiente pelo NIR, enfatizando que as variações nos resultados são consideradas quando comparados com determinações laboratoriais onde o erro humano pode exceder 10%.

4.2.4 Alfa-celulose

No desenvolvimento do modelo PLS para teor de alfa-celulose foram usadas 76 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 34 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração.

Na validação externa uma amostra foi retirada do conjunto por se comportar como *outlier*. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com normalização e primeira derivada (Savitzky-Golay). Seis variáveis latentes foram necessárias no desenvolvimento do modelo, observando-se o menor valor de erro de previsão. Os resultados apresentados referentes ao teor de extrativos referem-se a amostragem de polpa compactada.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,61 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 4,46% (Gráfico 13) e de 0,35 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 5,49% (Gráfico 14). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,55 com erro médio de predição de 7,39% (Gráfico. 15).

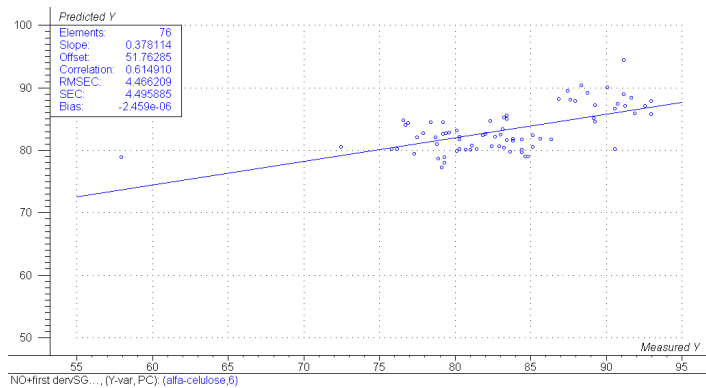


GRÁFICO 13 -CALIBRAÇÃO PARA ALFA-CELULOSE

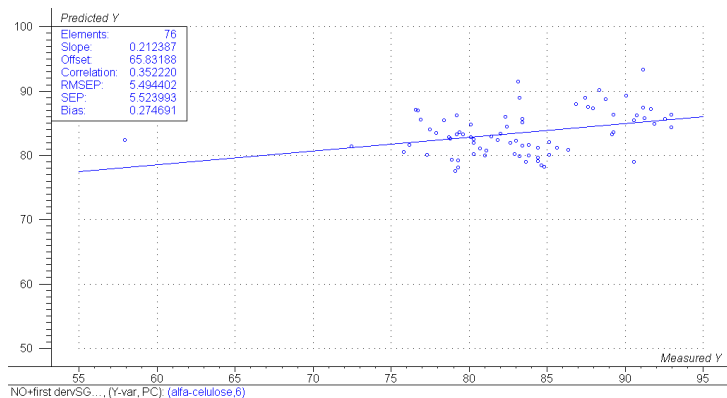


GRÁFICO 14 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ALFA-CELULOSE

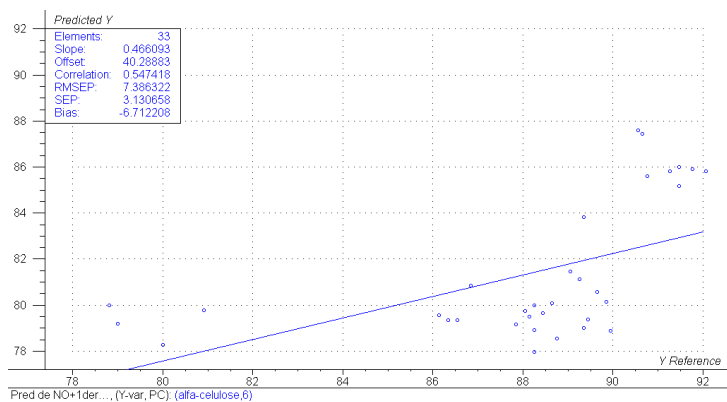


GRÁFICO 15 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ALFA-CELULOSE

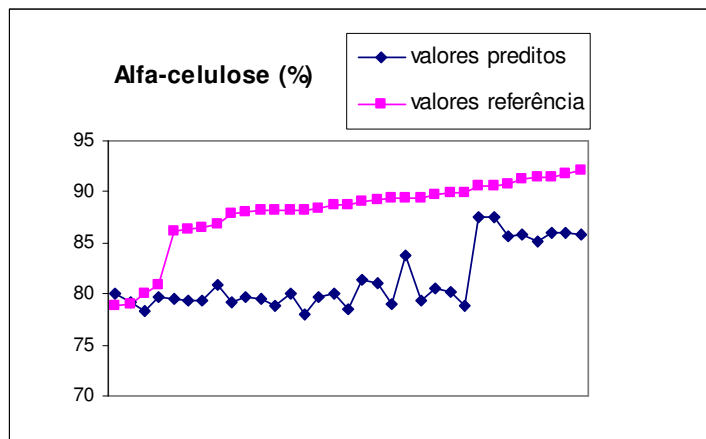


GRÁFICO 16 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ALFA-CELULOSE

Terdwongworakul *et al*, (2005), estudando cavacos de *Eucalyptus camaldulensis* investigaram o uso da espectroscopia NIR na predição de lignina, alfa-celulose e pentosanas e rendimento em amostras de serragem e em triplicata, obtendo para alfa-celulose correlação de 0,52 e erro de 1,45 % para MLR e correlação 0,63 e erro 1,06% para PLS, considerou que os resultados não foram bons e sugeriu estudos posteriores. WRIGHT *et al* (1990) encontraram coeficientes de correlação de 0,73 com erro de 0,65 na predição de conteúdo de celulose pelo NIR para árvores de 14 diferentes espécies, indicando que o NIR pode ser usado para prever conteúdo de celulose, sugerindo que modelos de calibração mais precisos poderiam ser desenvolvidos separados para pinus e eucaliptos.

Os resultados referentes a determinação da alfa-celulose em laboratório não seguem um padrão gaussiano de distribuição (conforme histograma no apêndice 1) visto que a composição da polpa varia entre 0 e 50% de eucalipto podendo acarretar erros na quantificação desta propriedade e assim prejudicar, também, a análise dessa propriedade pelo NIR.

4.2.5 Beta-celulose

No desenvolvimento do modelo PLS para teor de beta-celulose foram usadas 79 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores

extremos na calibração. Os resultados apresentados referentes ao teor de beta-celulose referem-se a amostragem de polpa “in natura”, logo, os espectros foram tirados em triplicata, dando um total de 330 espectros, sendo 237 para calibração e 93 para validação externa.

Na calibração foram retirados doze espectros referentes a quatro amostras por se comportarem como *outliers*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo. Na validação externa um espectro referente a uma amostra foi retirado do conjunto por se comportar como *outlier*. Oito variáveis latentes foram necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com SNV (Variação Normal Padrão) e segunda derivada (Savitzky-Golay).

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,80 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 2,11% (Gráfico 17) e de 0,61 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 2,87% (Gráfico 18). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,40 com erro médio de predição de 3,27% (Gráfico 19).

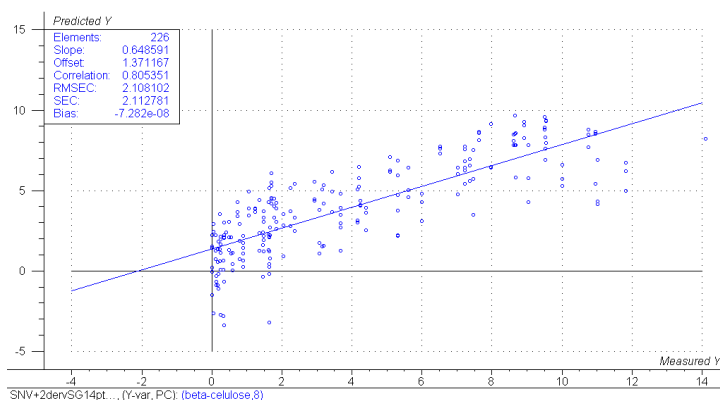


GRÁFICO 17 - CALIBRAÇÃO PARA BETA-CELULOSE

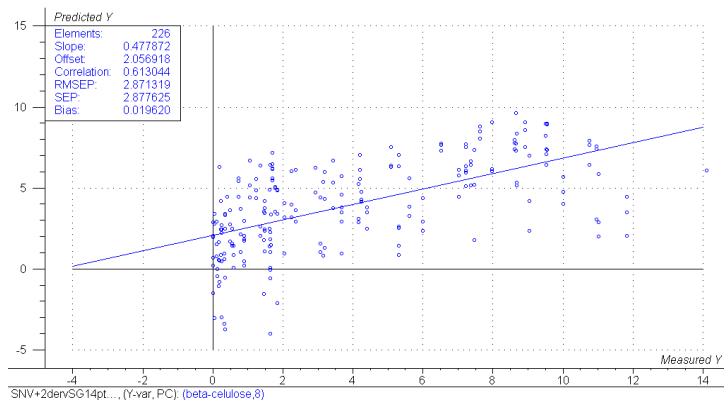


GRÁFICO 18 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA BETA-CELULOSE

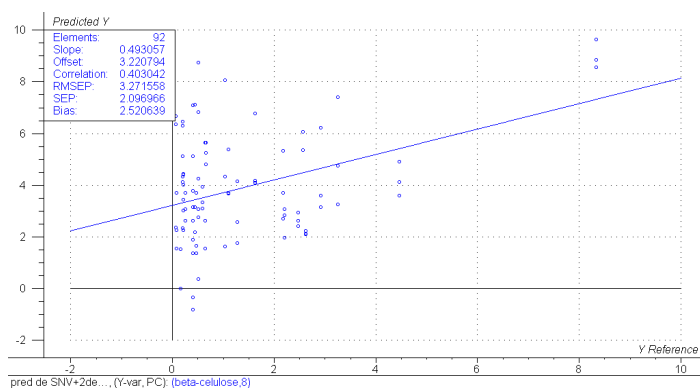


GRÁFICO 19 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA BETA-CELULOSE

Os resultados referentes a determinação da beta-celulose em laboratório não seguem um padrão gaussiano de distribuição (conforme histograma no apêndice 1) visto que a composição da polpa varia entre 0 e 50% de eucalipto podendo acarretar erros na quantificação desta propriedade e assim prejudicar, também, a análise dessa propriedade pelo NIR.

Observa-se no Gráfico 20 os valores preditos pelo NIR e os valores obtidos pelo método convencional.

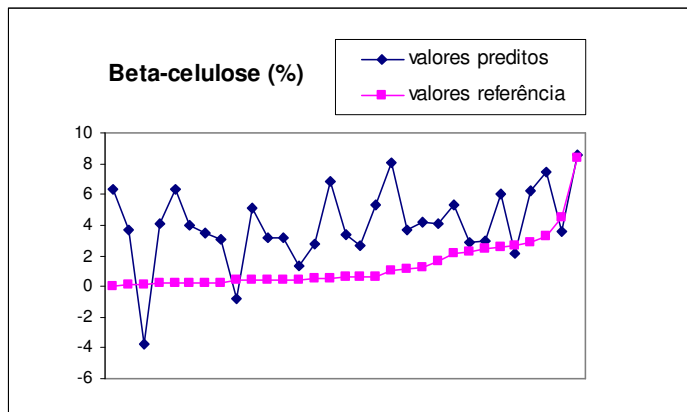


GRÁFICO 20 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA BETA-CELULOSE

4.2.6 Gama-celulose

No desenvolvimento do modelo PLS para teor de gama-celulose foram usadas 80 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 30 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados apresentados referentes ao teor de beta-celulose referem-se a amostragem de polpa “in natura”, logo, os espectros foram obtidos em triplicata dando um total de 330 espectros, sendo 237 usados para calibração e 93 para validação externa.

Na calibração foram retirados quinze espectros referentes a cinco amostras e mais um espectro referente a uma amostra por se comportarem como *outliers*, pois apresentavam alto leverage e alto resíduo. Na validação externa três espectros referentes a duas amostras foram retiradas do conjunto por se comportarem como *outlier*. Oito variáveis latentes foram necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com SNV (Variação Normal Padrão) e primeira derivada (Savitzky-Golay).

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,83 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 1,63% (Gráfico 21) e de 0,76 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 1,92% (Gráfico 22). Para o conjunto

externo de amostras a correlação foi de 0,12 com erro médio de predição de 2,06% (Gráfico. 23).

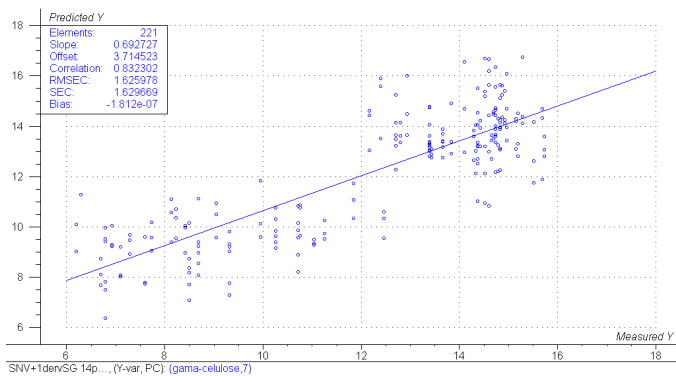


GRÁFICO 21 - CALIBRAÇÃO PARA GAMA-CELULOSE

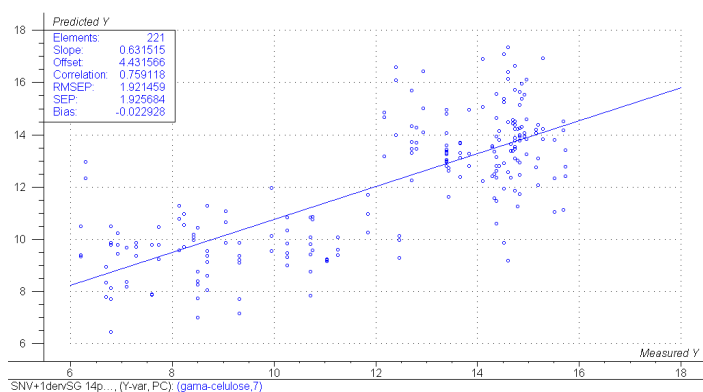


GRÁFICO 22 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA GAMA-CELULOSE

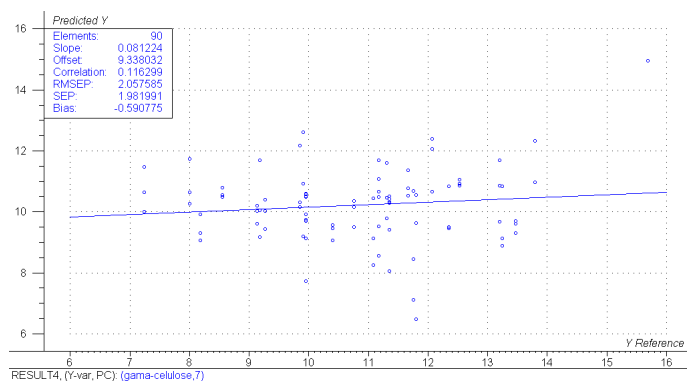


GRÁFICO 23 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA GAMA-CELULOSE

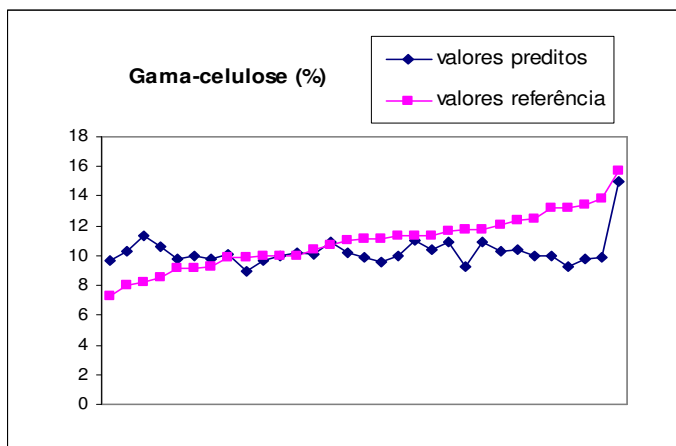


GRÁFICO 24 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA GAMA- CELULOSE

Os resultados referentes a determinação da gama-celulose em laboratório não seguem um padrão gaussiano de distribuição (conforme histograma no apêndice 1) visto que a composição da polpa varia entre 0 e 50% de eucalipto podendo acarretar erros na quantificação desta propriedade e assim prejudicar, também, a análise dessa propriedade pelo NIR.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das avaliações de acurácia e precisão para as propriedades da polpa estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – VIÉS MÉDIO, ERRO RESIDUAL E RMSEP PARA AS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA

Propriedade	Viés Médio	Erro Residual	RM SE P
Extrativos	0,02	0,15	0,15
Número kappa	0,09	2,44	3,25
Viscosidade	1,66	5,02	5,28
Alfa-celulose	6,71	3,08	7,39
Beta celulose	2,59	2,03	3,27
Gama celulose	-0,59	1,97	2,06

Ao analisar os vieses médios, conforme Tabela 5, nota-se que a predição para gama-celulose subestimou em 5,45% (-0,59) o valor observado na

determinação pelo método de referência. Já para as demais propriedades, os modelos superestimaram os valores observados. Os extrativos foram superestimados em 4,25% (0,02), o número kappa em 0,08% (0,09), a viscosidade em 3,69% (1,66), a alfa-celulose em 7,62% (6,71) e a beta-celulose 187,25% (2,59).

O viés médio indica, também, a acurácia do modelo. Quanto menor o viés médio, ou seja, mais próximo de zero, mais acurado é o modelo. O modelo para extrativos apresentou o menor viés médio, logo o mais acurado, seguido do modelo para número kappa. Conforme esses resultados, o modelo para alfa-celulose foi o menos acurado por apresentar maior valor de viés médio.

Quanto à precisão, nota-se que o modelo com menor erro residual, logo o mais preciso foi para extrativos e o menos preciso para viscosidade.

O modelo para extrativos, portanto, apresentou-se como o mais acurado e com melhor precisão.

Quanto ao RMSEP (root mean square error of prediction) observa-se que para a propriedade de extrativos o valor do erro é o mais próximo de zero indicando boa predição, relativo ao valor observado. Já para as demais propriedades os valores do erro com exceção da alfa-celulose e viscosidade apresentaram-se abaixo de 5%.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE LABORATÓRIO

Os resultados referentes aos valores máximo, mínimo, média e desvio padrão para as determinações da auto-ruptura, do fator rasgo e do arrebentamento ou estouro em folhas de laboratório realizadas nesse estudo pelo método convencional de análise estão representados na Tabela 6 (Apêndice 3).

TABELA 6 – VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA FOLHAS DE LABORATÓRIO ANALISADAS

	Auto-Ruptura (Kgf)	Fator Rasgo (gf)	Arrebentamento (Estouro Rel.) (Psi)
Máximo	5,96	175	76
Mínimo	3,59	33	12
Média	4,77	133,06	58,10
Desvio Padrão	1,68	16,09	8,45

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO - NIR

4.5.1 Auto-ruptura

No desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de auto-ruptura foram usadas 107 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados espectrais foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com *smoothing* e normalização.

Na calibração foram retiradas quatro amostras do conjunto por se comportarem como *outliers*.

Foi possível observar que nove variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando-se o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,69 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 52% (Gráfico 25) e de 0,51 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 63% (Gráfico 26). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,08 com erro médio de previsão de 1,09% (Gráfico. 27).

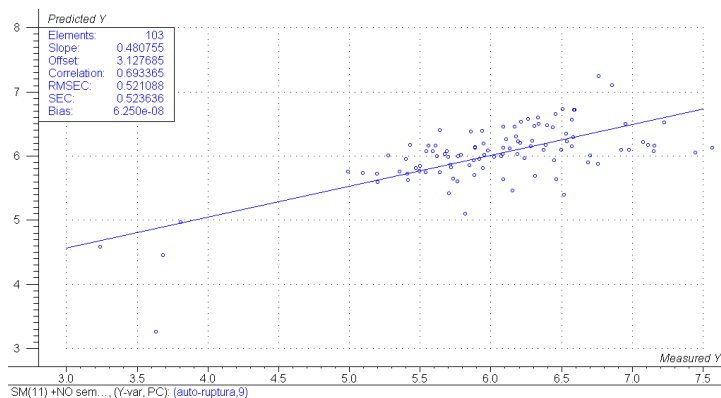


GRÁFICO 25 - CALIBRAÇÃO PARA AUTO – RUPTURA

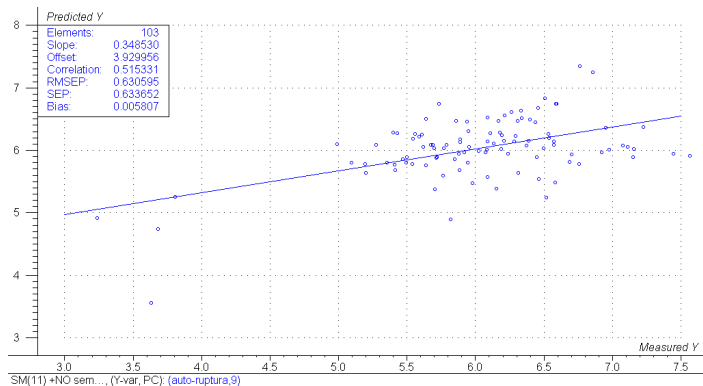


GRÁFICO 26 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA AUTO – RUPTURA

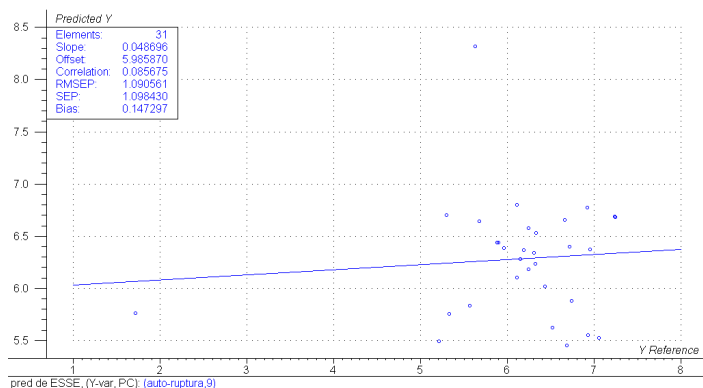


GRÁFICO 27 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA AUTO – RUPTURA

O gráfico a seguir (Gráfico 28) compara os valores preditos pelo NIR e pela técnica convencional de determinação da Auto-Ruptura mostrando que seguem a mesma tendência.

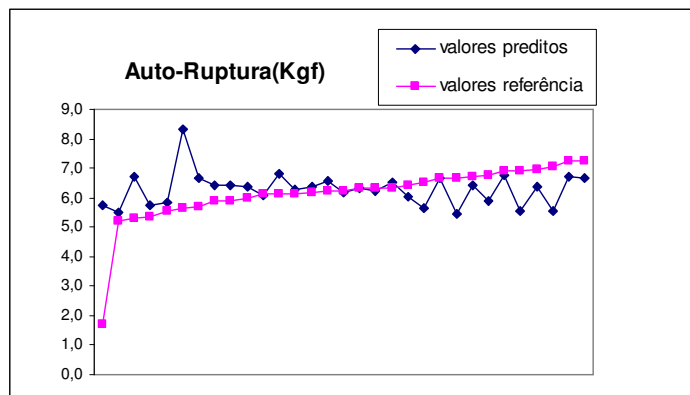


GRÁFICO 28 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA AUTO-RUPTURA

4.5.2 Arrebetamento (estouro)

No desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de arrebetamento foram usadas 107 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com *smoothing* e normalização.

Na validação externa seis amostras foram retiradas do conjunto por se comportarem como *outlier*.

Foi possível observar que nove variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,66 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 6,59% (Gráfico 29) e de 0,40 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 8,42% (Gráfico 30) Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,72 com erro médio de previsão de 5,33% (Gráfico 31).

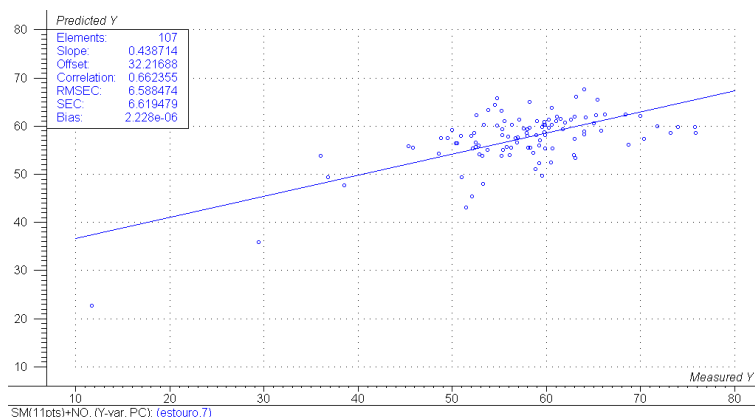


GRÁFICO 29 - CALIBRAÇÃO PARA ARREBETAMENTO (ESTOURO)

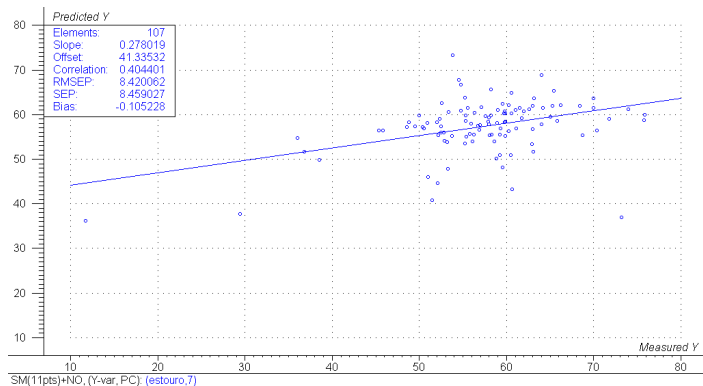


GRÁFICO 30 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

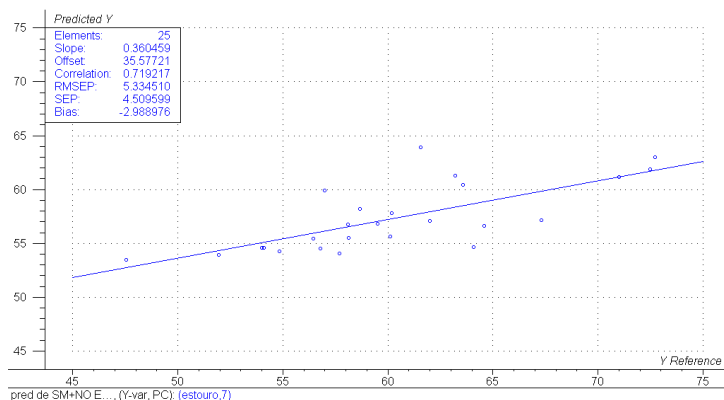


GRÁFICO 31 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

O gráfico a seguir (Gráfico 32) compara os valores preditos pelo NIR e pela técnica convencional de determinação do estouro ou arrebentamento mostrando que seguem a mesma tendência.

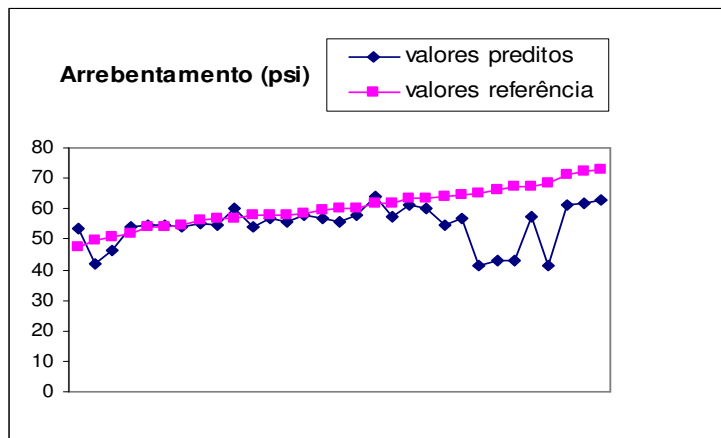


GRÁFICO 32 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

4.5.3 Fator rasgo

Para o desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de rasgo foram usadas 107 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com *smoothing* e normalização.

Na validação externa seis amostras foram retiradas do conjunto por se comportarem como *outlier*.

Foi possível observar que nove variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,70 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 11,98% (Gráfico 33) e de 0,43 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 15,86% (Gráfico 34) Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,29 com erro médio de previsão de 13,29% (Gráfico 35).

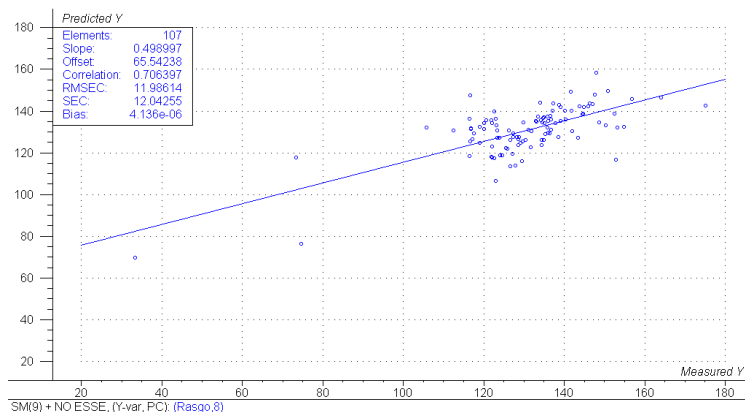


GRÁFICO 33 -CALIBRAÇÃO PARA FATOR RASGO

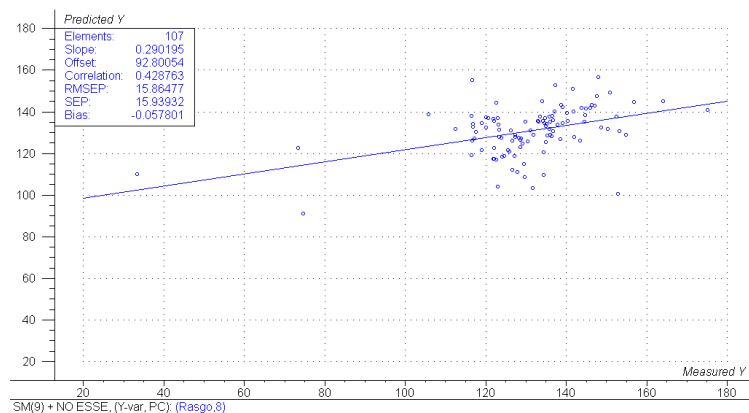


GRÁFICO 34 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA FATOR RASGO

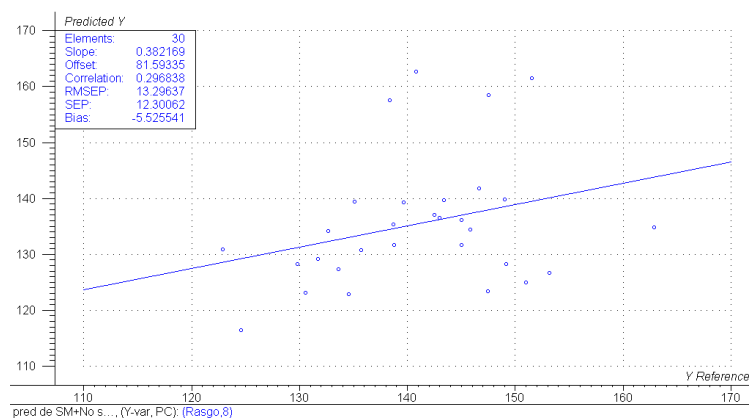


GRÁFICO 35 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA FATOR RASGO

O gráfico a seguir (Gráfico 36) compara os valores preditos pelo NIR e pela técnica convencional de determinação do Fator Rasgo mostrando que seguem a mesma tendência.

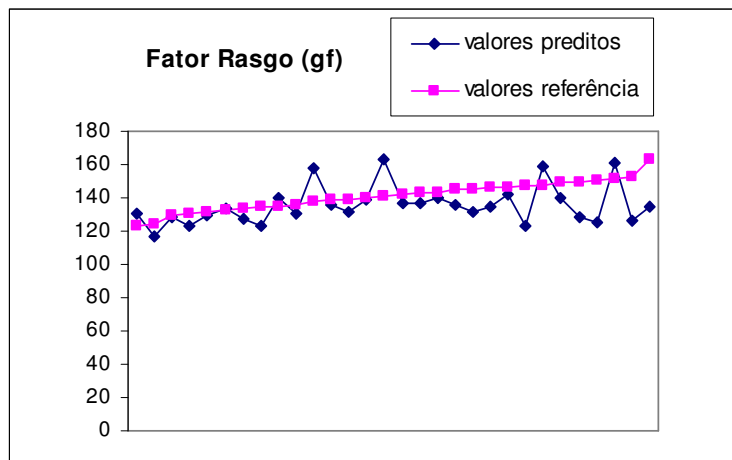


GRÁFICO 36 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA FATOR RASGO

Nisgoski (2005) estudou a espectroscopia no infravermelho próximo e a técnica PLS para avaliar auto-ruptura, arrebentamento e rasgo em folhas de laboratório de polpa de *Pinus taeda* e obteve correlação de 0,79 na calibração e 0,07 na validação externa para auto-ruptura; 0,70 na calibração e -0,02 na validação externa para arrebentamento e para índice de rasgo obteve 0,76 na calibração e -0,05 na validação externa.

A autora observa que a baixa correlação na predição pode ser devido as características da própria madeira e da influência do processo produtivo e ainda que os valores preditos pela espectroscopia no infravermelho próximo e os obtidos em laboratório seguem uma tendência, podendo a técnica ser utilizada na predição dessa propriedade desde que a calibração envolva uma ampla variabilidade da propriedade a ser analisada em um processo produtivo.

4.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL INDUSTRIAL

Os resultados referentes a valores máximo, mínimo, média e desvio padrão das determinações de Arrebentamento, SCT longitudinal e transversal, Rasgo longitudinal e transversal, Força média de Tração transversal e RCT transversal determinados pelo método convencional de análise estão representados na Tabela 7. (Apêndice 4).

TABELA 7 – VALORES MÁXIMO, MÍNIMO, MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL ANALISADAS

	Arreben- tamento (psi)	SCT Longitudinal (KN/m)	SCT Trasversal (KN/m)	Rasgo (gf) Transversal	Rasgo (gf) Longitudinal	F. Média Tração T (Kgf)	RCT-T (Kgf)
Máximo	171,00	10,29	6,25	1064,00	926,00	45,86	86,00
Mínimo	52,45	2,45	2,44	128,00	119,00	5,64	12,55
Média	90,94	6,15	3,97	346,55	292,48	10,92	36,68
Desvio Padrão	31,50	1,42	0,92	244,00	203,51	5,05	18,62

Os dados apresentados mostram grande variação, pois foram analisados para todas as gramaturas variando entre 115 g/m² e 440 g/m².

4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

4.7.1 Propriedade de Arrebetamento (Estouro)

No desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de arrebetamento foram usadas 107 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com primeira derivada (Savitzky-Golay). Quatro amostras foram retiradas do modelo de validação externa por se comportarem como *outliers*.

Foi possível observar que sete variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando-se o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,88 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 13,13% (Gráfico 37) e de 0,81 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 16,69% (Gráfico 38). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,97 com erro médio de previsão de 9,06% (Gráfico 39).

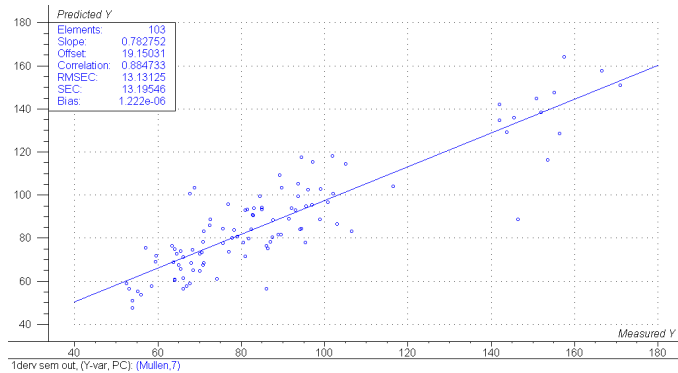


GRÁFICO 37 - CALIBRAÇÃO PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

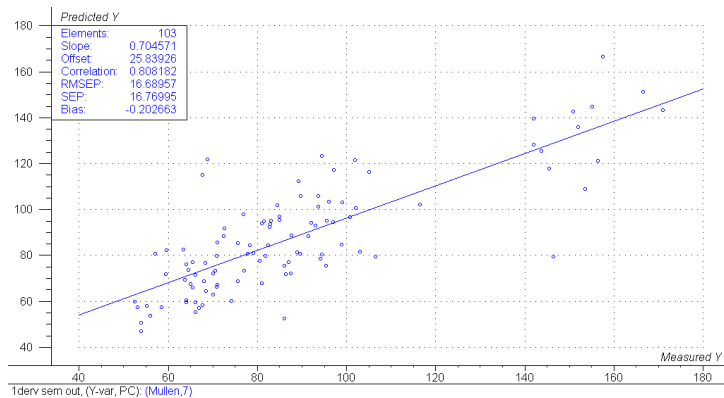


GRÁFICO 38 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

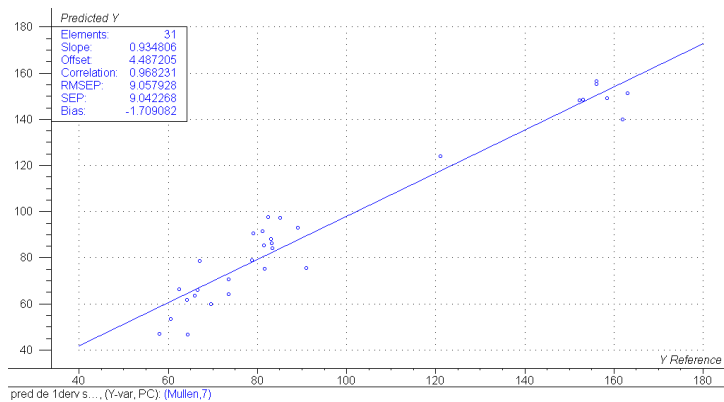


GRÁFICO 39 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA ARREBENTAMENTO (ESTOURO)

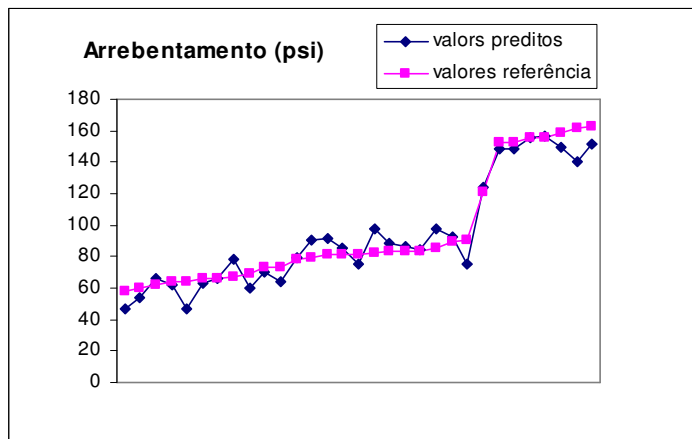


GRÁFICO 40 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA ARREBETAMENTO (ESTOURO)

No Gráfico 40 pode-se observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido, com coeficiente de correlação e erros aceitáveis diante das variações da linha industrial de processo.

4.7.2 Propriedade de compressão – SCT longitudinal

Para o desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de compressão SCT no sentido longitudinal foram usadas 87 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 25 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Esse teste é aplicado apenas para determinadas gramaturas do papel, portanto, 26 amostras foram retiradas do conjunto por não se aplicar o teste. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com segunda derivada (Savitzky-Golay).

Na calibração foram retiradas três amostras por se comportarem como *outlier*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que seis variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,80 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 0,79% (Gráfico 41) e de 0,64 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 1,05% (Gráfico 42). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,86 com erro médio de predição de 0,62% (Gráfico 43).

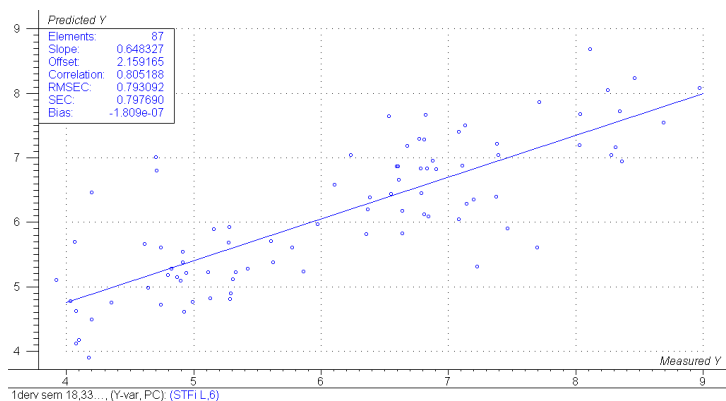


GRÁFICO 41 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL

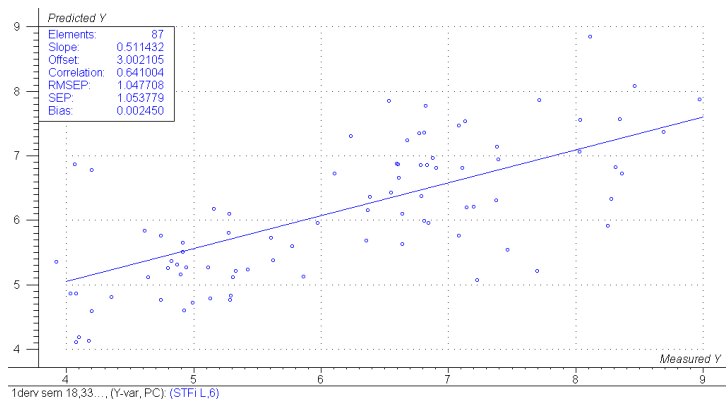


GRÁFICO 42 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL

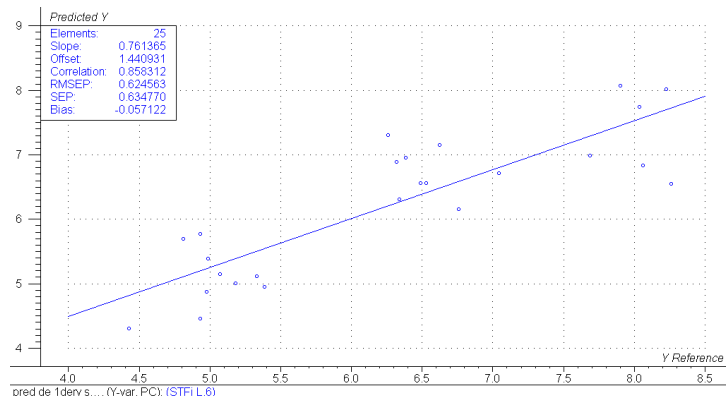


GRÁFICO 43 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL

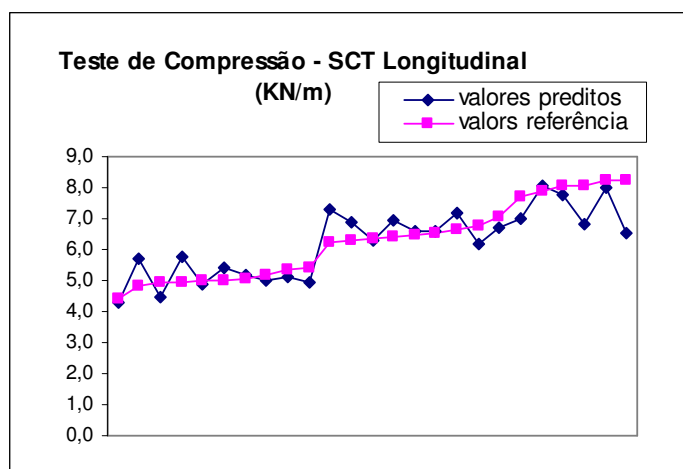


GRÁFICO 44 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO – SCT LONGITUDINAL

No Gráfico 44 pode-se observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido. Com coeficientes de correlação e erros aceitáveis diante das variações da linha industrial de processo.

4.7.3 Propriedade de compressão – SCT transversal

Para o desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de compressão SCT no sentido transversal foram usadas 93 amostras para o conjunto de calibração

e validação interna e outras 20 amostras para o conjunto de validação externa, tomando o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Esse teste é aplicado apenas para determinadas gramaturas do papel, portanto, 26 amostras foram retiradas do conjunto por não se aplicar o teste. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com segunda derivada (Savitzky-Golay).

Na calibração foram retiradas duas amostras por se comportarem como *outlier*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que oito variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,93 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 0,33% (Gráfico 45) e de 0,79 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 0,54% (Gráfico 46). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,93 com erro médio de previsão de 0,39% (Gráfico 47).

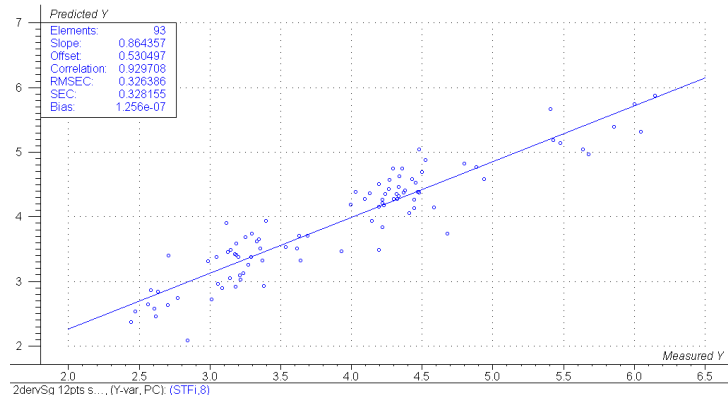


GRÁFICO 45 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL

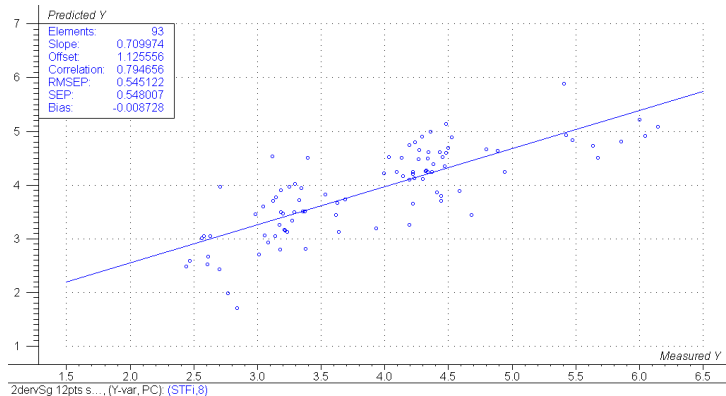


GRÁFICO 46 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL

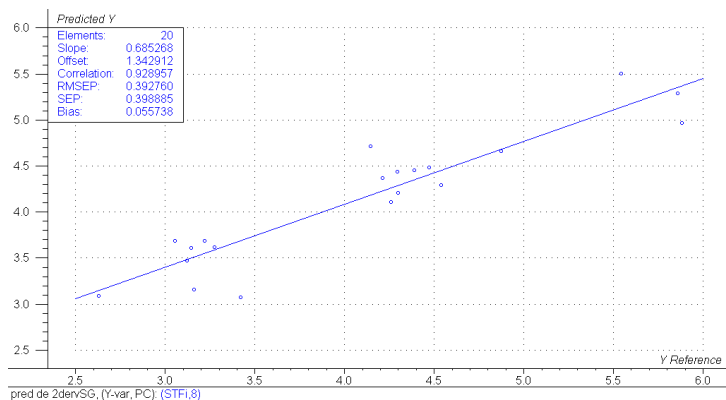


GRÁFICO 47 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL

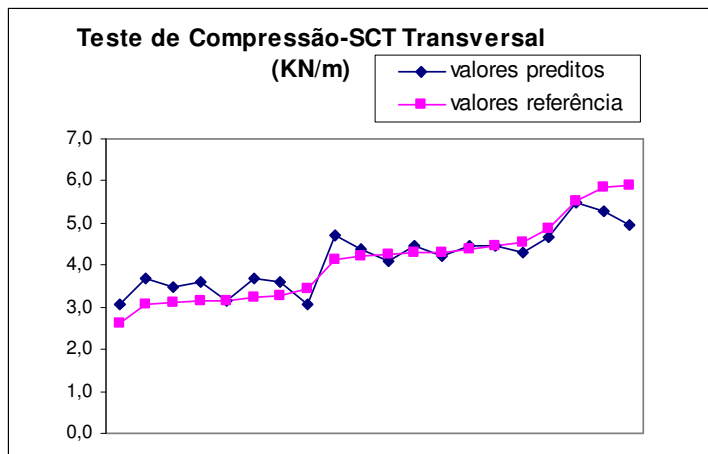


GRÁFICO 48 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO – SCT TRANSVERSAL

No Gráfico 48 pode-se observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido, com coeficientes de correlação e erros aceitáveis diante das variações da linha industrial de processo.

4.7.4 Propriedade de rasgo transversal

Para o desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de Rasgo no sentido transversal foram usadas 103 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com derivada “Norris”, 15 pontos.

Na calibração foram retiradas quatro amostras por se comportarem como *outliers*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que sete variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,93 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 81,54% (Gráfico 49) e de 0,86 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 111,43% (Gráfico 50). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,96 com erro médio de predição de 71,53% (Gráfico 51).

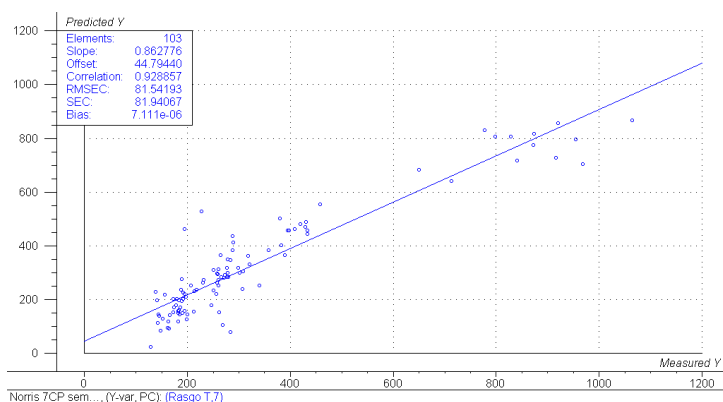


GRÁFICO 49 - CALIBRAÇÃO PARA RASGO TRANSVERSAL

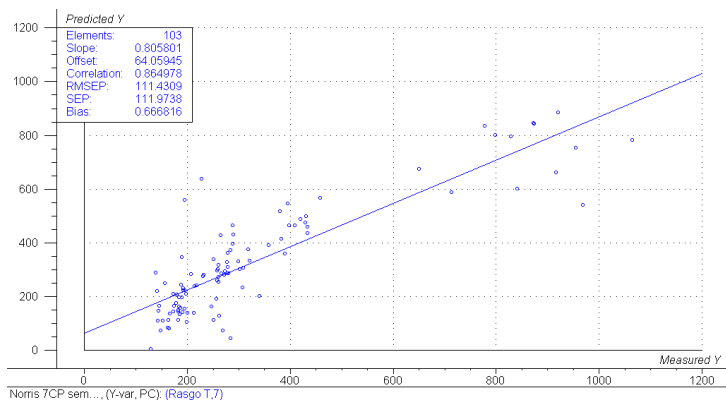


GRÁFICO 50 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA RASGO TRANSVERSAL

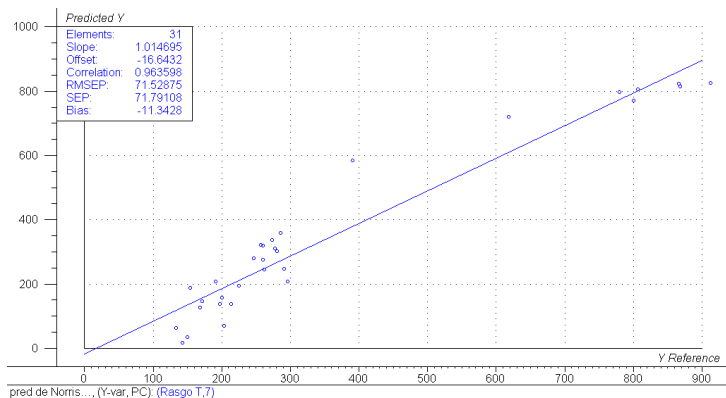


GRÁFICO 51 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA RASGO TRANSVERSAL

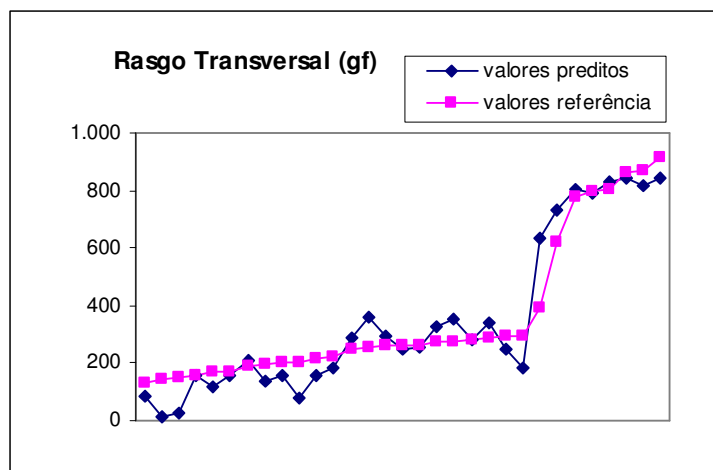


GRÁFICO 52 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA RASGO TRANSVERSAL

No Gráfico 52 pode-se observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido. Para a propriedade de rasgo transversal o erro médio de predição tanto para calibração, validação interna e validação externa foram altos. Observando os valores reais dessa propriedade no apêndice 4, nota-se que há uma grande dispersão nos dados fortemente influenciada pela gramatura. Uma vez que para o modelo multivariado são apresentados dados com grande dispersão a resposta do mesmo não seria menor.

Uma alternativa para melhora no modelo seria a inclusão de mais amostras no modelo e a análise em separado para cada gramatura.

4.7.5 Propriedade de rasgo longitudinal

No desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de Rasgo no sentido longitudinal foram usadas 103 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com primeira derivada (Savitzky-Golay).

Na calibração foram retiradas quatro amostras por se comportarem como *outliers*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que seis variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,91 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 74,53% (Gráfico 53) e de 0,86 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 93,68% (Gráfico 54). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,95 com erro médio de predição de 72,41% (Gráfico 55).

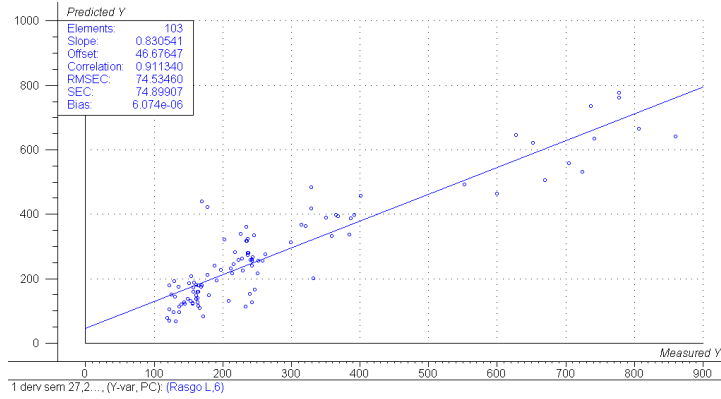


GRÁFICO 53 - CALIBRAÇÃO PARA RASGO LONGITUDINAL

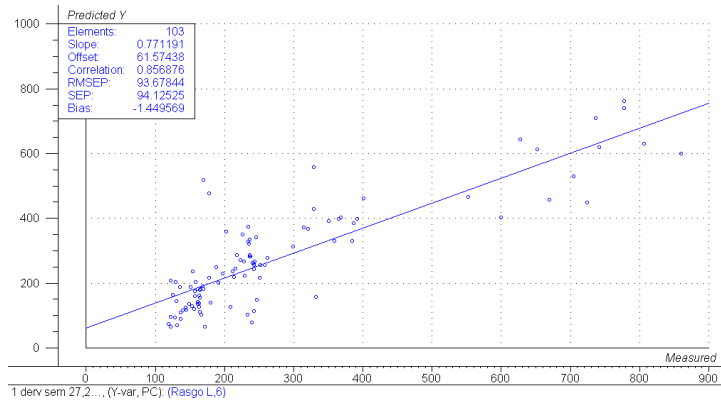


GRÁFICO 54 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA RASGO LONGITUDINAL

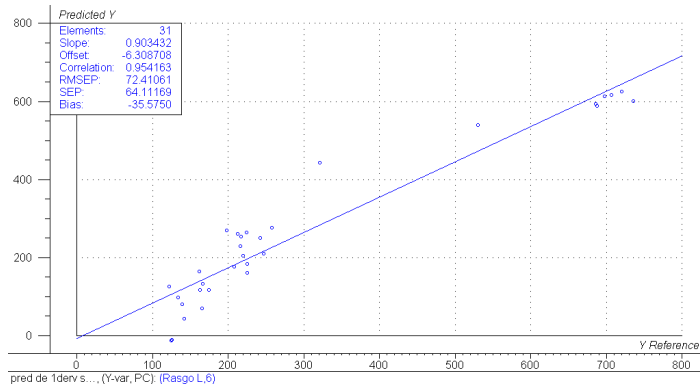


GRÁFICO 55 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA RASGO LONGITUDINAL

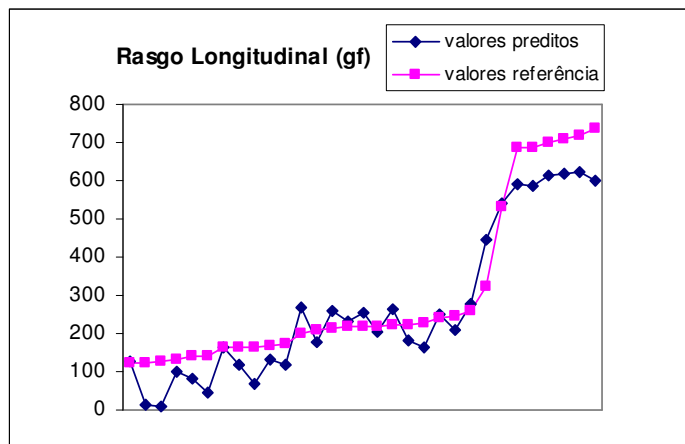


GRÁFICO 56 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA RASGO LONGITUDINAL

No Gráfico 56 pode-se observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido. Para a propriedade de rasgo longitudinal o erro médio de predição tanto para calibração, validação interna e validação externa foram altos. Observando os valores reais dessa propriedade na Tabela 11, nota-se que há uma grande dispersão nos dados fortemente influenciada pela gramatura. Uma vez que para o modelo multivariado são apresentados dados com grande dispersão a resposta do mesmo não seria menor.

Uma alternativa para melhora desse modelo seria a inclusão de mais amostras no modelo e a análise em separado para cada gramatura.

4.7.6 Propriedade de tração transversal

No desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de Tração no sentido transversal foram usadas 106 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 31 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi o tratado com segunda derivada (Savitzky-Golay).

Na calibração foi retirada uma amostra por se comportar como *outlier*, pois apresentava alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que seis variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,87 na calibração com erro médio de previsão (RMSEC) de 2,09% (Gráfico 57) e de 0,78 na validação interna com erro médio de previsão (RMSEC) de 2,71% (Gráfico 58). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,87 com erro médio de previsão de 1,70% (Gráfico 59).

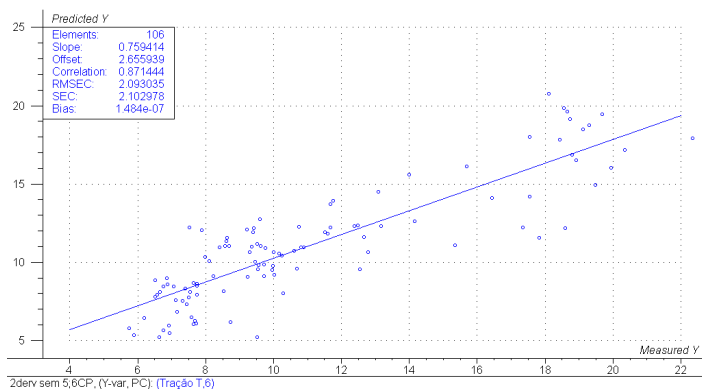


GRÁFICO 57 - CALIBRAÇÃO PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL

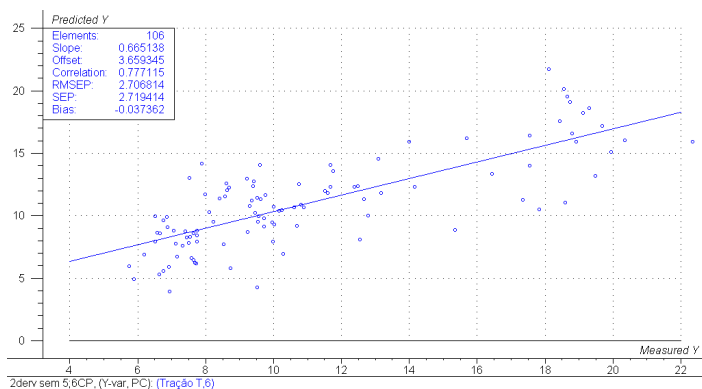


GRÁFICO 58 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL

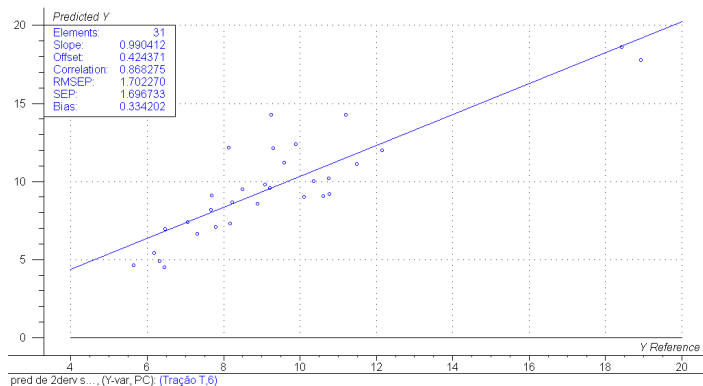


GRÁFICO 59 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL

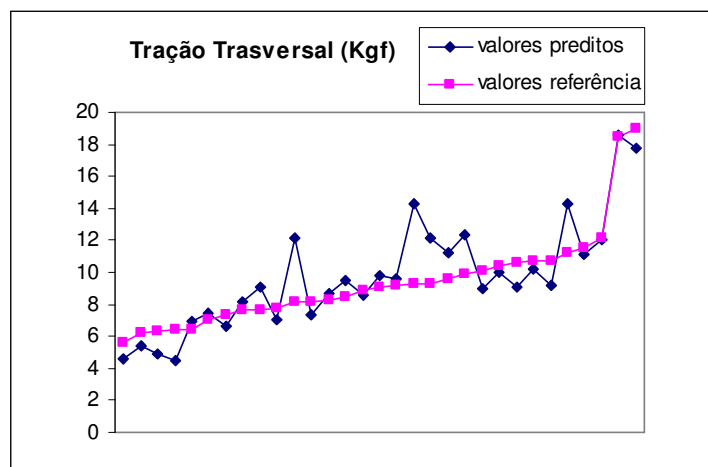


GRÁFICO 60 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL

No Gráfico 60 podemos observar a relação entre os valores reais e previstos pelo modelo. Verifica-se que existe uma coerência entre os valores o que sugere uma boa capacidade de predição do modelo multivariado desenvolvido, com coeficientes de correlação e erros aceitáveis, abaixo de 5%.

4.7.7 RCT-T (*Ring Crush Test*)

Para o desenvolvimento do modelo PLS para a propriedade de compressão RCT foram usadas 103 amostras para o conjunto de calibração e validação interna e outras 28 amostras para o conjunto de validação externa, tomando-se o cuidado de

incluir valores extremos na calibração. Os dados foram testados com todos os pré-processamentos sendo que o modelo que apresentou melhor desempenho foi com os dados sem sofrerem nenhum pré-processamento.

Na calibração foram retiradas sete amostras por se comportarem como *outlier*, pois apresentavam alto *leverage* e alto resíduo.

Foi possível observar que dez variáveis latentes são necessárias no desenvolvimento do modelo, observando o menor valor de erro de previsão.

Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,94 na calibração com erro médio de predição (RMSEC) de 6,19 % (Gráfico 61) e de 0,92 na validação interna com erro médio de predição (RMSEC) de 7,08 % (Gráfico 62). Para o conjunto externo de amostras a correlação foi de 0,97 com erro médio de predição de 3,96 % (Gráfico 63).

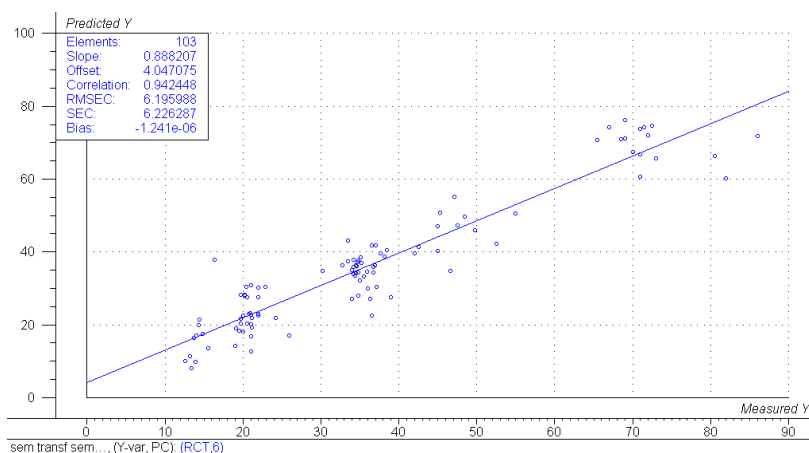


GRÁFICO 61 - CALIBRAÇÃO PARA COMPRESSÃO RCT-T

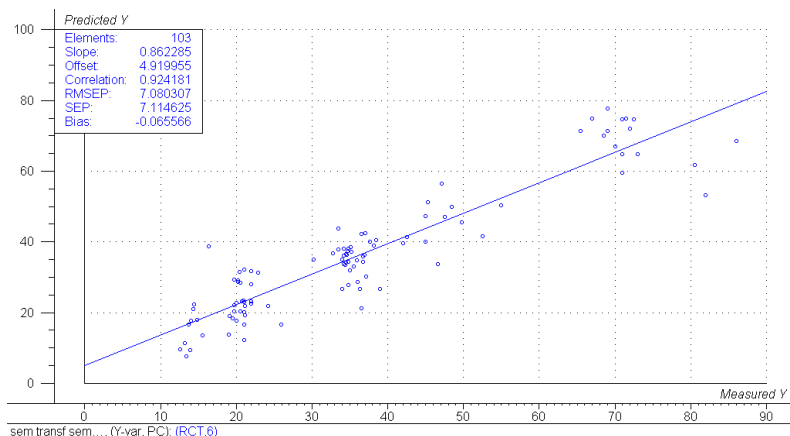


GRÁFICO 62 - VALIDAÇÃO INTERNA PARA COMPRESSÃO RCT-T

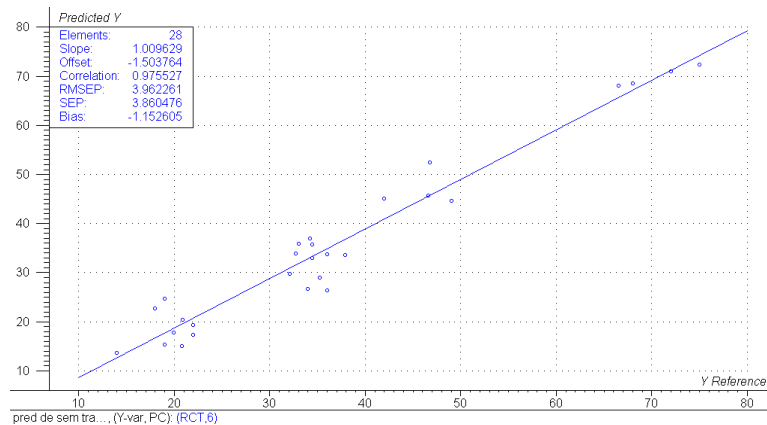


GRÁFICO 63 - VALIDAÇÃO EXTERNA PARA COMPRESSÃO RCT-T

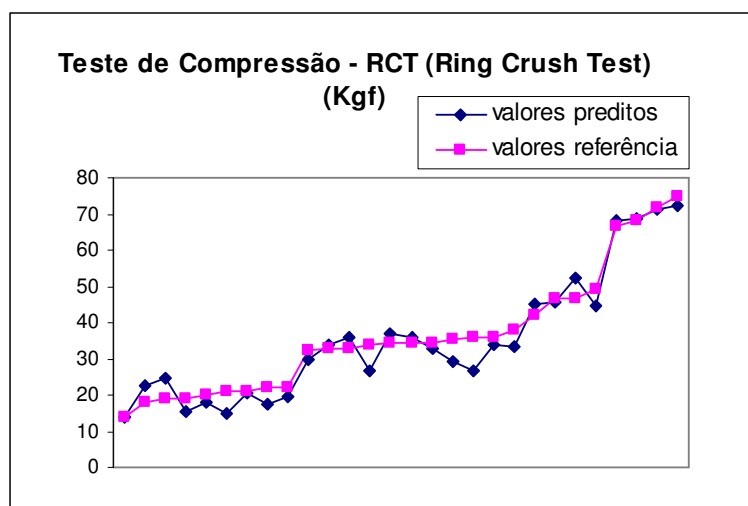


GRÁFICO 64 - VALORES PREDITOS E VALORES REFERÊNCIA PARA COMPRESSÃO RCT-T

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das avaliações de acurácia e precisão para as propriedades do papel estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - VIÉS MÉDIO, ERRO RESIDUAL E RMSEP PARA AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL

Propriedade	Viés Médio	Erro Residual	RMSEP	Correlação gramatura x erro relativo
Arrebetamento	-1,77	9,04	9,06	-0,02
SCT L	-0,06	0,62	0,62	-0,16
SCTT	0,06	0,39	0,39	-0,68
Rasgo T	-11,34	70,62	71,53	0,33
Rasgo L	-34,09	60,91	72,41	0,27
Tração T	0,33	1,67	1,70	0,11
RCT	-1,15	3,79	3,96	0,13

Ao analisar os vieses médios nota-se que as predições para resistência à compressão transversal (SCT T) e tração transversal superestimaram em 1,47% (0,06 KN/m) e 3,51% (0,33 Kgf), respectivamente, os valores observados na determinação pelo método de referência. Já os modelos para resistência à compressão longitudinal (SCT L) [0,95% (-0,06)], arrebetamento [1,86% (-1,77)], resistência à compressão (RCT) [3,15% (-1,15)], rasgo longitudinal [11,25% (-34,09)] e rasgo transversal [3,14% (-11,34)] os modelos subestimaram os valores observados.

O modelo para resistência à compressão longitudinal (SCT L) e transversal (SCT T) apresentaram o menor viés médio sendo, portanto, os mais acurados. Os modelos para rasgo longitudinal e rasgo transversal foram os menos acurados.

Quanto à precisão, nota-se que os modelos com menor erro residual, logo os mais precisos foram os da resistência à compressão longitudinal (SCT L) e da resistência à compressão transversal (SCT T). Os menos precisos foram os referentes ao rasgo longitudinal e transversal.

Os modelos para resistência à compressão longitudinal e transversal (SCT T e L) apresentaram-se os mais acurados e com melhor precisão e os modelos para rasgo longitudinal e transversal os menos acurados e menos precisos. Os demais foram medianos em ambas as análises mas com valores aceitáveis de erros considerando processo industrial de produção.

Os modelos foram confeccionados considerando todas as gramaturas de 115 g/m² a 440 g/m². Ao se avaliar a correlação entre cada gramatura e o respectivo erro relativo nota-se que, apenas para a propriedade de resistência à compressão (SCT T) o R² mostrou correlação mais significativa indicando que para esta propriedade um modelo desenvolvido para cada gramatura seria o mais indicado. No

presente estudo isto não foi possível por não ter um número significativo de amostras de cada gramatura.

Quanto ao RMSEP (root mean square error of prediction) observa-se que para as propriedades de resistência à compressão longitudinal (SCT L) e resistência à compressão transversal (SCT T) o valor do erro é o mais próximo de zero, indicando boa predição relacionada ao valor observado. Já para Rasgo longitudinal (L) e Rasgo transversal (T) os valores apresentados de erros são muito altos. O rasgo é uma propriedade altamente relacionada com o comprimento e espessura da fibra conforme já comentado. Essas duas propriedades foram preditas por outros autores, também citados anteriormente, e a predição através da espectroscopia no Infravermelho Próximo não apresentou boa correlação indicando que um estudo aprofundado dessas propriedades torna-se necessário. A determinação das propriedades de rasgo pela técnica convencional apresenta erros variando com diferentes gramaturas entre 2% a 20%.

4.8.1 Papel x folhas de laboratório

A polpa celulósica utilizada na confecção do papel e das folhas de laboratório é a mesma, considerando tempo de retenção na máquina de papel. Os resultados obtidos para as propriedades físicas das folhas de laboratório foram inferiores aos obtidos para o papel, levando-se em consideração os erros médios de predição, coeficiente de correlação e análise estatística.

A diferença observada na predição dos valores pela espectroscopia no infravermelho pode ser devido à interferência da superfície das amostras na aquisição dos espectros, pois o papel passa por processamentos mecânicos (energia específica de refinação maior, direcionamento das fibras na formação, rolos secadores, calandragem) e pela adição de aditivos que certamente modificam sua superfície. Já as folhas formadas em laboratório não passam por todos esses processos.

É conhecido que a superfície amostral (rugosidade, má distribuição das fibras, aditivos, impurezas) exerce influência nos efeitos da dispersão da radiação, tanto que alguns tipos de pré-processamentos dos sinais visam exatamente diminuir essa interferência. Considerando que a radiação infravermelha atinge a superfície,

penetra apenas alguns milímetros e retorna, as diferenças de superfície de uma folha de laboratório e de um papel industrial são sugestivas, como pode ser observado através da microscopia eletrônica de varredura, conforme Figuras 8 e 9, nas quais pode-se visualizar o rearranjo das fibras e a irregularidade das superfícies.

Outro ponto observado, que pode interferir nessa diferença é a espessura das folhas, a menor gramatura do papel analisada foi de 115 g/m^2 . As folhas de laboratório são elaboradas com gramaturas de 80 g/m^2 , portanto, com espessuras inferiores que podem afetar a intensidade do sinal significativamente.

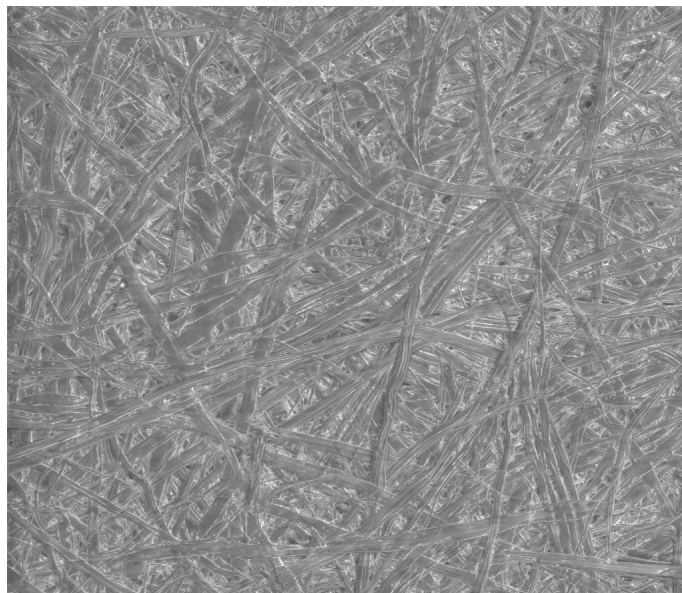


FIGURA 8 –FOTOMICROGRAFIA DE MEV PARA PAPEL INDUSTRIAL



FIGURA 9 – FOTOMICROGRAFIA DE MEV PARA FOLHA DE LABORATÓRIO

5 CONCLUSÕES

A Espectroscopia no Infravermelho Próximo aliada à calibração multivariada mostraram-se eficientes na predição das propriedades químicas e físicas da polpa *Kraft*, folhas de laboratório e papel industrial.

Os modelos desenvolvidos para as propriedades químicas da polpa apresentaram um erro médio de predição abaixo de 7,39% e erro residual abaixo de 5,02% indicando boa predição para amostras externas.

Na determinação de gama-celulose a correlação foi baixa na análise de amostras externas o que pode indicar falta de detecção da radiação NIR em distinguir entre alfa-beta-gama-celulose.

A obtenção dos espectros em polpa foi determinada por dois métodos para avaliar a interferência das dimensões físicas da amostra. Os modelos apresentados foram os que mostraram menor erro médio de predição e melhores valores preditos comparados um a um com os valores fornecidos pelo método de referência através do coeficiente de correlação, independente do método de obtenção dos espectros. Para determinadas propriedades o método que apresentou melhor performance foi o que utilizou a polpa compactada e para outros a polpa “in natura” indicando não haver um padrão de amostragem, mas que este deve se adequar ao objetivo do estudo e aos pré-processamentos utilizados.

Bandas de absorção da água podem representar uma interferência espectral, mas considerando que nesse estudo as amostras foram secas ao ar, para não haver degradação das fibras, essa interferência deve ter sido mínima. Observando que as amostras devem ser acondicionadas em atmosfera sempre igual.

Os modelos multivariados desenvolvidos através da Espectroscopia no Infravermelho Próximo para as propriedades físicas do papel apresentaram ótima correlação com os valores obtidos pelo método convencional de análise para amostras independentes, indicando boa calibração. O erro médio de previsão destes modelos foram abaixo de 4% com exceção dos modelos para rasgo (transversal e longitudinal) e para arrebentamento.

O comprimento e espessura das fibras exercem influência direta nas propriedades de rasgo e arrebentamento e essas propriedades já foram

determinadas por Espectroscopia no Infravermelho Próximo por outros autores também com erros médios de previsão altos.

Os testes de precisão e acurácia dos modelos indicaram bons resultados considerando – se a precisão dos métodos convencionais de análise.

Esse estudo, portanto, além de servir de base para o desenvolvimento de métodos de análises rápidos, com baixo custo, que possibilitem intervenções corretivas nos processos de fabricação de celulose e papel representa, ainda, significativo avanço na utilização do NIR, devido aos excelentes resultados obtidos na determinação das propriedades físicas da folha de papel industrial, abrindo possibilidades de medições on-line de testes, hoje só realizados em laboratório no produto acabado.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para o papel industrial foram utilizadas todas as gramaturas produzidas, que variaram entre a mínima de 115 g/m^2 e a máxima de 440 g/m^2 . Um estudo posterior poderia separar essas gramaturas e um modelo multivariado ser desenvolvido para cada uma em um universo maior de amostras.

Nos modelos desenvolvidos para as folhas de laboratório poderia se detalhar mais a forma de obtenção dos espectros, a amostragem, ou o valor usado como referência de refinação.

Os espectros no infravermelho próximo deveriam ser obtidos em atmosfera climatizada e assim estudar a influência da umidade na obtenção dos espectros.

No modelo multivariado para extrativos poderia se determinar extrativos totais procurando - se eliminar qualquer influência de compostos orgânicos nos espectros.

A espectroscopia no infravermelho próximo é ideal para o monitoramento on-line. Um estudo poderia ser desenvolvido com o objetivo de prever e ajustar os modelos desenvolvidos para rotina de controle on-line.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. M de.; SILVA, D. J. Efeito da quantidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 34. São Paulo, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **1655-05**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. West Conshohocken.
- ANDRADE, A. S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- ANTII, H.; ALEXANDERSSON, D.; SJÖSTRÖM, M. and WALLBÄCKS, L. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 3, mar. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Relatório anual 2006/2007**. São Paulo, 2007.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A utilização da madeira na produção de celulose. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, n. 86, 12 p, 1979.
- BICKEL, A. NIR: earning a place in process control. **Quality**, Wheaton, v. 29, n. 5. p. 56, may 1990.
- BIERMANN, G. J. **Analysis of Carbohydrates by GLC and MS**. Flórida: CRC, 1988.
- BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: J. Wiley, 1963. 689 p.
- CASEY, J. P. **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. New York: Wiley-Interscience, 1981. v. 1.
- CALDEIRA, A. F.; SANTOS, S. L. SACON, V. M. **Hexenuronic acid, Klason lignin and viscosity of pulp predicted by NIR spectroscopy**. Trabalho apresentado no 1º International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Viçosa, 2003.
- CORDEIRO, G. A. **Desenvolvimento de metodologias espectroscópicas multivariadas para a quantificação de fármacos em formas farmacêuticas**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT-SENAI, 1981. v. 1.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT-SENAI, 1988. v. 2.

DAVIDSON, M. W., PARRY-HILL, M. J., SUTTER, R. T., 2005. Disponível em: <<http://www.micro.magnet.fsu.edu/primer/java/scienceopticsu/reflection/specular/index.html>>. Acessado em: 03/05/2007.

EASTY, D. B.; BERBEN, S. A.; DETHOMS, F.; BRIMMER, P. J. Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content: wood pulp analysis. **Tappi Journal**, Atlanta, oct. 1990.

FENGEL, D., WEGENER. **Wood chemistry**: ultraestrutura: reactions. Berlin: W. de Gruyter,, 1989.

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades na celulose kraft para a fabricação de papel. **Eucaliptos Online Book e Newsletter**, 2007. Disponível em: <www.abtcp.org.br>. Acesso em: 30/03/2007.

GARDNER, J.A.F. e HILLIS, W. E. The Influence of extractives on the pulping of wood. In: HILLIS, W. E. (Ed). **Wood extractives**. New York: Academic, 1962.

GELADI, P.;KOWALSKI, B.R. Partial least - squares regression: a tutorial. **Analytica chimica acta**, Amsterdam, n. 185, p. 1-17, 1986.

GULLICHSEN, J. ; FOGELHOLM, C. J. Chemical pulping. In: GULLICHSEN J., PAULAPURO, H. **Papermaking science and technology**. Helsinki: Fapet Oy, 2000.

GULLICHSEN J.; PAULAPURO, H. Forest products chemistry. In: GULLICHSEN J., PAULAPURO, H. **Papermaking science and technology**. Helsinki: Fapet Oy, 2000.

HILLIS, W. E. **Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic, 1962.

HOLMBOM, B. Extractives In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

INSTITUTO STFI – Packforsk. Disponível em: <<http://www.stfi-packforsk.se/>>. Acesso em: 19/12/2007.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D.W. **Applied multivariate statistical analysis**. Londres: Prentice-Hall, 1998.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85 f.

KOHN R. A. *et al.* Evaluation of models for balancing the protein requirements of dairy cows. **Journal of Dairy Science**, Savoy, v. 81, n. 12, p. 3401-3414, 1998.

MESSERSCHIMDT, I. **Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada**. 150 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MORAIS, S. L.de.; NASCIMENTO, E. A. do.; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n.3, maio/jun. 2005.

MULLER, W. The promise of NIR spectroscopy. **Quality**, Wheaton, v. 28, n. 2; p. 44; feb. 1989.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de Pinus taeda L.** 160 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ONAYADE, O. A. Lavender lactone and other volatile constituents of the oleoresin from seeds of *Garcinia kola* heckle. **Flavour and Fragrance Journal**, Chichester, v. 13, n. 6, p. 409-412, 1998.

OLSSON, R. J. O.; TOMANI, P.; KARLSSON, M.; JOSEFFSON, T.; SJÖBERG, K and BJÖRKLUND, C. Multivariate characterization of chemical and physical descriptors in pulp using NIR. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 10, oct. 1995.

PERISSOTO, D.; RAMOS, L. P.; NASCIMENTO, E. A. **Caracterização dos extratos em DCM e etanol:tolueno de polpas kraft e kraft MCC obtidas de cavacos industriais de Eucalyptus spp.** Trabalho apresentado no CIADICYP Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, 2002.

PARREIRA, T. F. **Utilização de dados quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, p.198-219, 2003.

PASQUINI, C. **I Seminário Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**. Aplicado À Indústria. Setor de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

POPE, John M. Near-infrared spectroscopy of wood products. In: CONNERS, T. E. BANERJEE, S. (Eds). **Surface analysis of paper**. Boca Raton: CRC, 1995.

ROHWEDDER, J. J. R. **Espectroscopia no infravermelho próximo**. Curso oferecido pelo Departamento de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná. 20/11/2006- 24/11/2006.

SANJUAN, D. R. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel.** Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 1997. 293 p.

SANTOS, R. B.; SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L. **Caracterização tecnológica de celulose kraft de *Eucalyptus* por espectroscopia de infravermelho próximo.** Trabalho apresentado no Congresso Anual da ABTCP, São Paulo, ABTCP, 2005.

SANTOS, R. B.; SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L. Utilização de cavacos para análises por Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR). **O Papel**, São Paulo, 2006.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry fundamental and applications.** New York. Academic, 1988. 223 p.

SJÖSTRÖM, E; ALÈN, R. (Eds). **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking.** Berlin: Springer –Verlag, 1998. 316 p.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp and paper technologists.** Atlanta. TAPPI, 1989. 419 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI tests methods.** Atlanta, 2004.

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

THOMAS, E. V. A primer on multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 66, n. 15, p. 795-804, 1994.

TSUCHIKAWA, S.; TAKAHASHI, T.; TSUTSUMI, S. Nondestructive Measurement of Wood Properties by Using Near-Infrared Laser Radiation. **Forest Products Journal**, Madison, v. 50, n. 1, jan. 2000.

UNÇAR, G.; FENGEL, D. Variation in composition of extractives from wood of *Pinus nigra* varieties. **Phytochemistry: chemistry, biochemistry, molecular biology**, New York, v. 38, n. 4, p. 877-880, 1995.

WORMAN, J. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 34, p. 1-89, 1999.

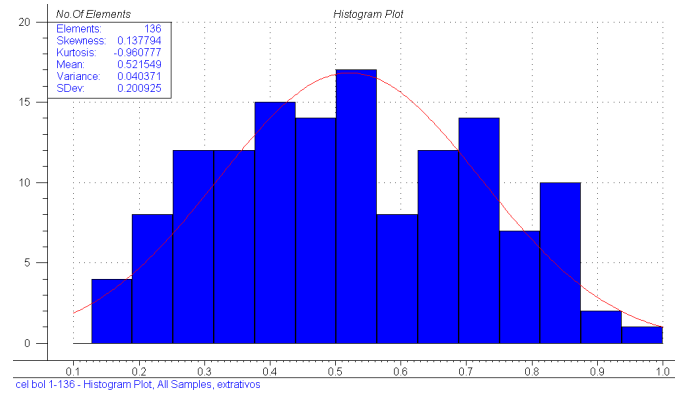
WRIGHT, J. A.; BIRKETT, M. D. and GAMBINO, M. J. T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using near infrared reflectance spectroscopy. **Tappi Journal**, Atlanta, aug. 1990.

WILLIAMS, P., NORRIS, K. **Near-Infrared Technology**. 2nd ed. St. Paul, MN:
American Association of Cereal Chemistry, 2001.

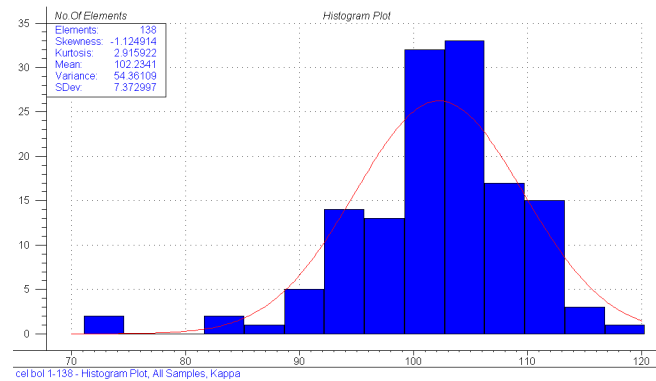
APÊNDICES

APÊNDICE 1 – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS PARA DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MULTIVARIADOS	100
APÊNDICE 2 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA PELO MÉTODO CONVENCIONAL	106
APÊNDICE 3 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE LABORATÓRIO PELO MÉTODO CONVENCIONAL	109
APÊNDICE 4 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL PELO MÉTODO CONVENCIONAL	113

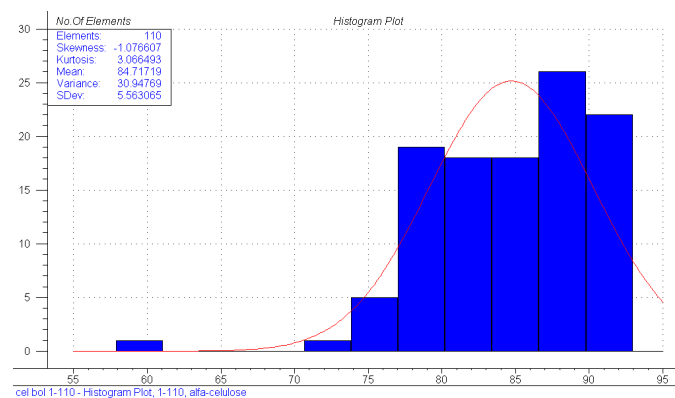
APÊNDICE 1 – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS PARA DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MULTIVARIADOS



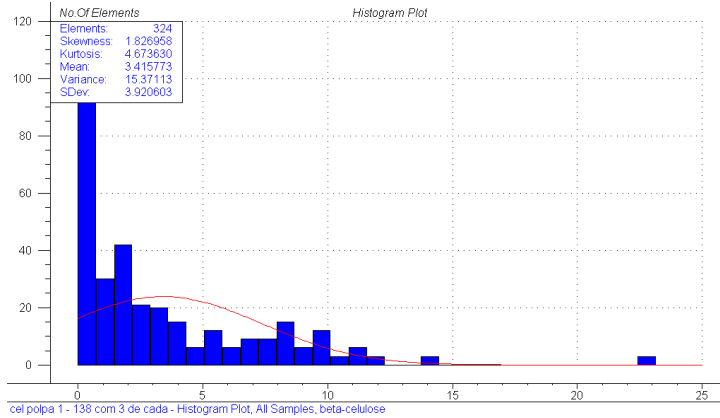
HISTOGRAMA PARA EXTRATIVOS



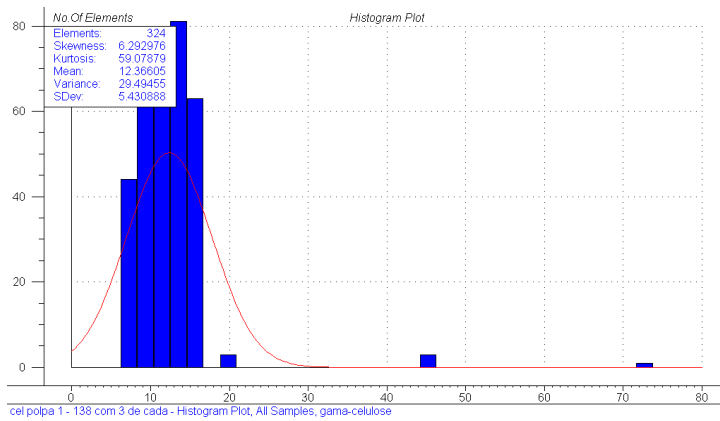
HISTOGRAMA PARA NÚMERO KAPPA



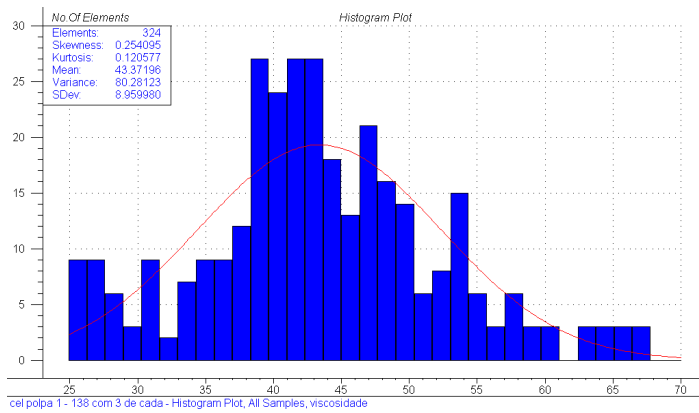
HISTOGRAMA PARA ALFA-CELULOSE



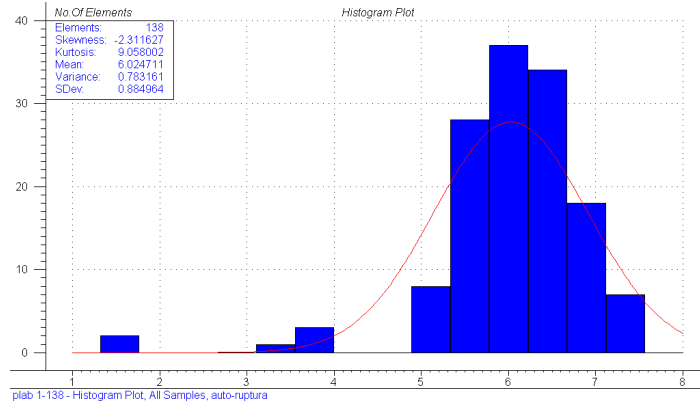
HISTOGRAMA PARA BETA-CELULOSE



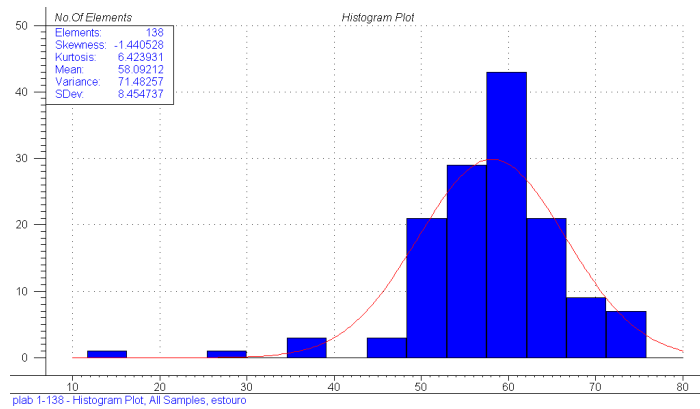
HISTOGRAMA PARA GAMA-CELULOSE



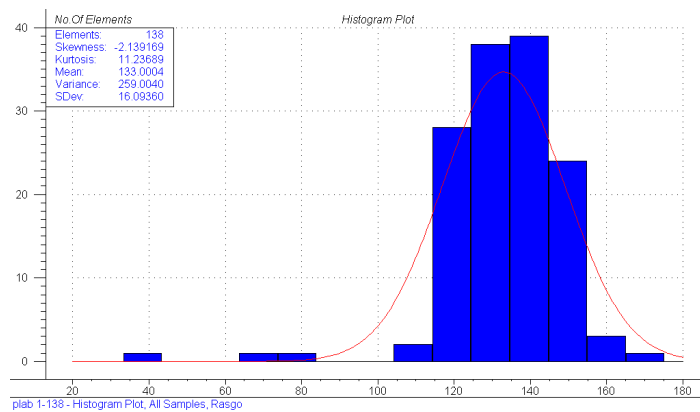
HISTOGRAMA PARA VISCOSIDADE



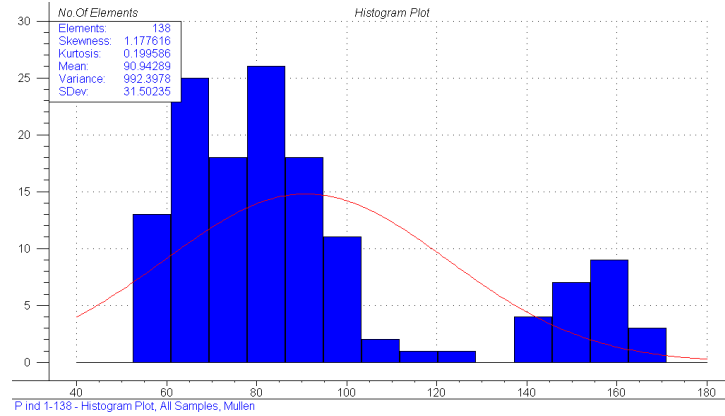
HISTOGRAMA PARA AUTO-RUPTURA (FOLHAS DE LABORATÓRIO)



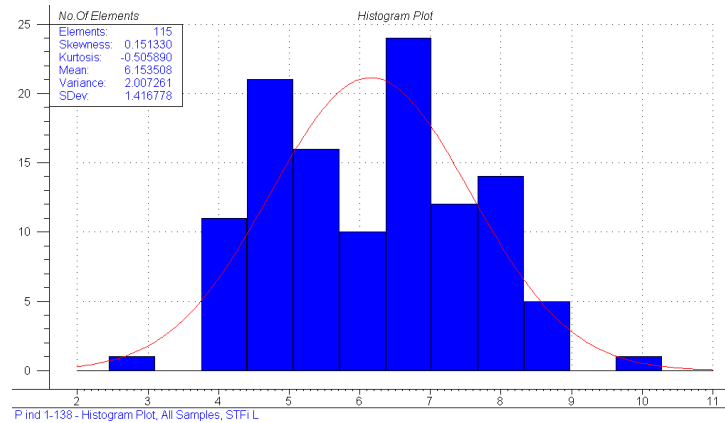
HISTOGRAMA PARA ARREBITAMENTO (FOLHAS DE LABORATÓRIO)



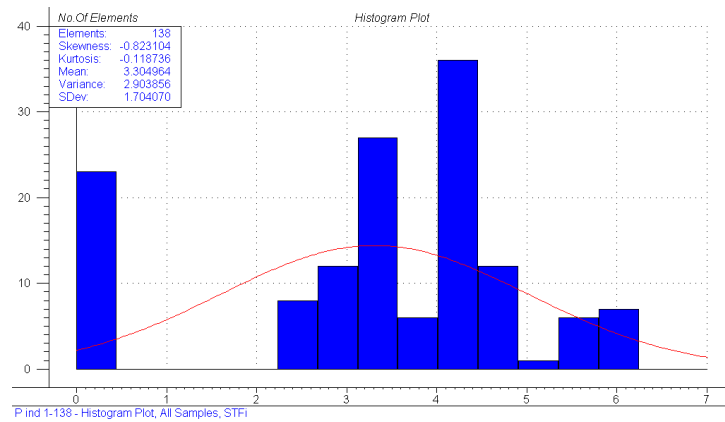
HISTOGRAMA PARA FATOR RASGO (FOLHAS DE LABORATÓRIO)



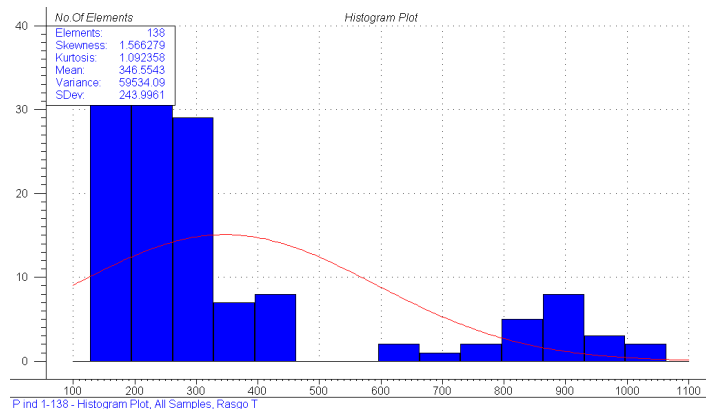
HISTOGRAMA PARA ARREBENTAMENTO



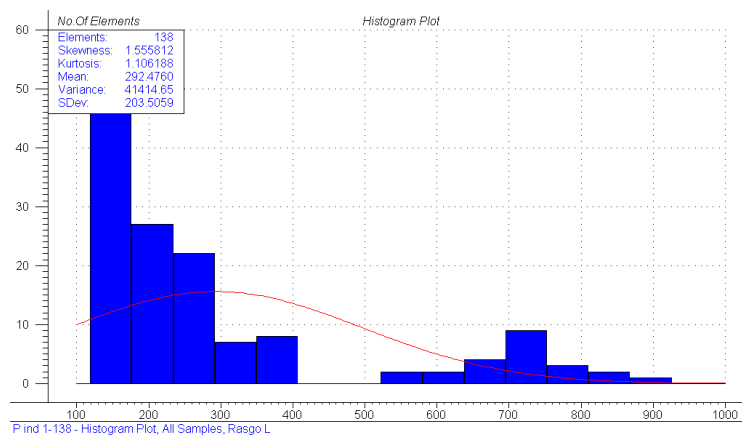
HISTOGRAMA PARA TESTE DE COMPRESSÃO - SCT LONGITUDINAL



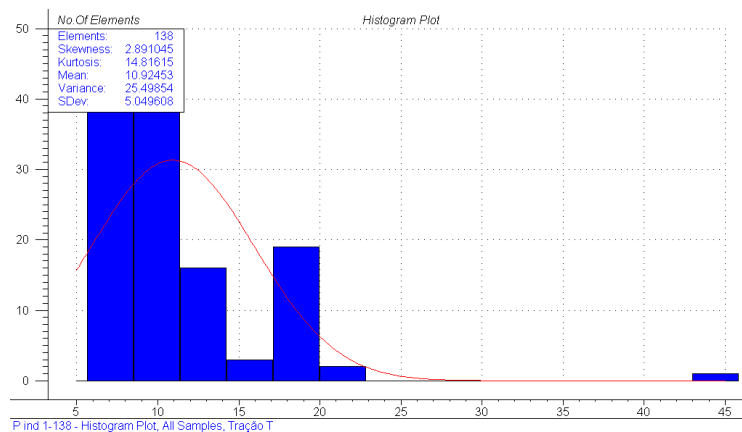
HISTOGRAMA PARA TESTE DE COMPRESSÃO - SCT TRANSVERSAL



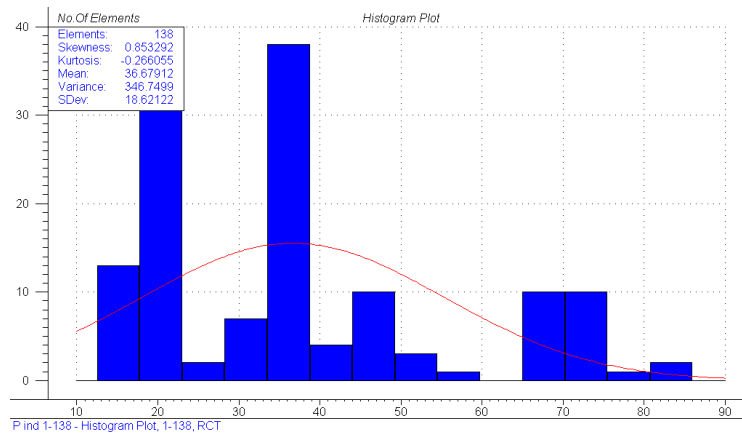
HISTOGRAMA PARA RASGO TRANSVERSAL



HISTOGRAMA PARA RASGO LONGITUDINAL



HISTOGRAMA PARA TRAÇÃO TRANSVERSAL



HISTOGRAMA PARA TESTE DE COMPRESSÃO - RCT

APÊNDICE 2 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA
PELO MÉTODO CONVENCIONAL

continua

Amostras	Extrativos	Número Kappa	Viscosidade	Alfa-celulose	Beta-celulose	Gama-celulose
1	0,490	110,0	36,590	82,418	1,849	15,733
2	0,386	90,6	31,561	80,309	5,315	14,377
3	0,829	84,7	34,395	83,825	1,346	14,829
4	0,728	97,1	24,936	82,921	3,426	13,653
5	0,822	105,8	27,167	81,816	3,672	14,512
6	0,620	104,3	34,997	83,221	0,186	16,592
7	0,743	108,6	33,548	84,629	0,407	14,965
8	0,631	93,5	31,972	90,556	3,160	6,284
9	0,663	106,5	38,696	75,788	11,825	12,388
10	0,710	108,4	43,783	72,472	14,101	13,427
11	0,801	114,8	41,502	76,189	11,016	12,794
12	0,801	112,1	45,818	77,295	10,002	12,704
13	0,760	106,7	60,466	75,319	11,736	19,943
14	0,607	104,9	42,046	84,830	1,788	13,382
15	0,695	100,5	43,069	86,337	0,733	12,930
16	0,577	111,7	38,733	85,633	1,663	12,704
17	0,668	111,7	41,109	85,131	1,487	13,382
18	0,420	109,1	28,655	85,131	1,487	13,382
19	0,504	107,4	37,759	78,701	7,465	13,834
20	0,448	104,9	29,712	80,309	4,411	15,281
21	0,845	110,1	28,125	79,203	5,606	15,191
22	0,545	114,0	25,910	80,309	5,315	14,377
23	0,862	111,8	25,245	78,802	9,037	12,162
24	0,756	101,0	54,156	83,423	2,924	13,653
25	0,618	111,1	39,670	81,012	4,159	14,829
26	0,519	112,7	41,962	81,112	4,240	14,648
27	0,343	101,2	53,341	84,428	1,241	14,332
28	0,333	102,5	49,680	84,428	1,467	14,106
29	0,425	110,7	45,423	83,825	1,844	14,332
30	0,562	94,8	67,768	84,428	1,060	14,512
31	0,395	112,1	44,661	83,222	2,356	14,422
32	0,198	110,8	26,596	83,021	2,240	14,739
33	0,150	108,4	26,391	83,423	1,703	14,874
34	0,270	105,5	45,018	83,423	1,613	14,965
35	0,390	110,3	52,841	81,414	3,667	14,919
36	0,430	103,7	49,089	83,122	2,050	14,829
37	0,340	100,0	54,227	82,017	3,200	14,784
38	0,558	104,5	54,169	82,318	3,079	14,603
39	0,510	103,6	49,698	82,619	1,693	15,688
40	0,523	93,7	52,971	83,624	1,638	14,739
41	0,538	97,7	65,690	90,054	0,000	9,946
42	0,250	102,4	43,520	90,757	0,000	9,313
43	0,303	105,2	47,041	88,748	0,221	11,031
44	0,815	93,5	31,233	87,442	0,894	12,458
45	0,303	103,2	39,771	89,250	0,035	10,715
46	0,785	106,7	64,654	89,250	0,487	10,263
47	0,678	106,0	53,897	88,346	0,894	10,760
48	0,790	113,9	58,861	87,643	1,643	10,715
49	0,710	120,3	48,501	86,839	1,633	10,652

APÊNDICE 2 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA
PELO MÉTODO CONVENCIONAL

continuação

Amostras	Extrativos	Número Kappa	Viscosidade	Alfa-celulose	Beta-celulose	Gama-celulose
50	0,645	104,9	40,268	87,944	0,799	11,257
51	0,560	97,3	42,725	89,150	0,588	10,263
52	0,850	100,6	33,661	91,159	0,161	8,680
53	0,747	104,1	41,438	91,661	0,111	8,228
54	0,460	101,6	39,737	91,159	0,342	8,500
55	0,580	98,7	39,661	92,566	0,337	7,098
56	0,728	101,6	39,053	91,862	0,543	7,595
57	0,648	102,4	38,973	92,967	0,251	6,782
58	0,748	105,6	41,788	91,259	0,241	8,500
59	0,880	101,8	36,575	92,967	0,342	6,691
60	0,825	101,7	52,603	90,556	0,131	9,313
61	1,000	109,7	56,282	77,496	6,003	16,502
62	0,675	104,0	58,322	76,591	8,670	14,739
63	0,750	103,2	46,581	76,893	7,962	15,145
64	0,872	105,5	49,669	76,692	8,615	14,693
65	0,558	102,7	62,976	79,203	6,510	14,286
66	0,835	102,9	58,237	79,605	7,013	13,382
67	0,672	110,1	39,466	78,400	7,224	14,377
68	0,350	104,7	49,167	77,897	7,364	14,739
69	0,743	102,0	54,646	79,404	5,089	15,507
70	0,663	101,8	43,891	80,108	4,205	15,688
71	0,405	98,2	50,404	80,710	7,219	12,071
72	0,747	98,7	44,608	80,108	9,494	10,398
73	0,518	100,7	41,415	79,304	9,529	11,167
74	0,678	104,3	47,480	79,304	10,750	9,946
75	0,590	100,2	48,080	79,103	10,951	9,946
76	0,453	109,5	47,769	78,902	7,625	13,473
77	0,509	109,1	41,139	79,003	8,655	12,342
78	0,270	109,7	42,892	78,802	9,534	11,664
79	0,260	103,4	42,347	80,007	8,916	11,077
80	0,265	99,1	35,182	80,911	8,329	10,760
81	0,753	98,7	40,222	89,049	1,100	9,851
82	0,740	96,7	38,861	88,748	3,250	8,002
83	0,697	104,0	44,999	88,647	2,175	9,178
84	0,323	104,4	37,443	89,853	2,914	7,234
85	0,418	99,1	46,972	89,953	0,201	9,946
86	0,526	102,6	46,624	89,351	2,467	8,183
87	0,383	102,8	38,660	89,451	1,281	9,268
88	0,330	102,4	50,769	88,245	2,622	9,132
89	0,218	104,8	43,821	89,652	0,447	9,901
90	0,210	99,6	42,769	89,250	2,205	8,545
91	0,443	99,4	54,427	86,136	0,075	13,789
92	0,323	107,2	47,068	86,337	0,462	13,201
93	0,510	106,8	33,561	88,245	0,407	11,348
94	0,520	106,1	46,100	86,538	0,216	13,247
95	0,233	105,4	40,787	88,145	0,507	11,348
96	0,582	99,7	47,856	86,839	0,638	12,523
97	0,128	102,3	38,890	87,844	0,402	11,755

APÊNDICE 2 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA POLPA
PELO MÉTODO CONVENCIONAL conclusão

Amostras	Extrativos	Número Kappa	Viscosidade	Alfa-celulose	Beta-celulose	Gama-celulose
98	0,295	94,6	38,108	88,045	0,156	11,800
99	0,433	95,3	46,743	88,245	0,588	11,167
100	0,335	105	47,969	88,446	0,251	11,303
101	0,340	102,6	43,510	87,944	0,211	11,845
102	0,638	101,1	43,240	91,460	0,402	8,138
103	0,705	95,3	35,767	90,657	2,562	6,782
104	0,655	104,8	37,607	89,351	4,456	6,194
105	0,445	107,8	46,318	90,556	1,035	8,409
106	0,498	109,5	40,998	90,757	0,201	9,042
107	0,477	110,8	39,905	91,460	1,623	6,917
108	0,240	110,3	42,871	91,259	0,060	8,680
109	0,168	102,7	38,430	91,762	0,507	7,731
110	0,172	108,6	30,588	92,063	0,658	7,279
111	0,892	103,7				
112	0,368	101,0				
113	0,268	101,3				
114	0,382	97,8				
115	0,447	96,8				
116	0,383	94,6				
117	0,412	105,8				
118	0,210	105,1				
119	0,298	102,0				
120	0,508	96,8				
121	0,443	92,0				
122	0,435	93,6				
123	0,355	89,3				
124	0,580	90,9				
125	0,557	71,1				
126	0,347	73,6				
127	0,303	94,3				
128	0,523	101,1				
129	0,460	95,0				
130	0,233	102,0				
131	0,455	85,4				
132	0,450	91,4				
133	0,283	93,6				
134	0,305	81,7				
135	0,502	93,0				
136	0,363	100,7				
137	0,399	94,5				
138	0,460	105,3				
Máximo	1,000	120,3	67,768	92,967	14,101	19,943
Mínimo	0,128	71,1	24,936	72,472	0,000	6,194
Média	0,519	102,23	43,323	84,875	3,278	11,911
Desvio Padrão	0,198	7,37	8,980	5,014	3,508	2,871

APÊNDICE 3 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE
LABORATÓRIO PELO MÉTODO CONVENCIONAL continua

Amostra	CFº	Auto Ruptura Kgf	Fator Rasgo gf	Arrebatamento (Estouro Rel.) Psi	Tempo Refinação (min)	% Eucalipto
1	650	6.76	120	60	41	0
2	650	5.70	153	51	37	0
3	650	3,59	33	12	6	50
4	650	6.53	142	58	40	0
5	650	6.59	145	60	44	0
6	650	5.40	129	49	34	14
7	650	5.82	123	52	27	21
8	650	3.63	75	29	14	50
9	650	6.46	122	59	39	0
10	650	6.52	127	60	40	0
11	650	6.86	117	64	38	0
12	650	6.51	123	61	41	0
13	650	5.88	142	54	40	0
14	650	5.72	119	51	25	21
15	650	5.41	125	50	30	21
16	650	5.86	121	58	36	14
17	650	5.94	122	55	33	14
18	650	5.41	123	49	32	16
19	650	5.47	124	51	28	16
20	650	6.15	122	59	31	16
21	650	5.88	126	57	30	16
22	650	5.88	117	56	31	16
23	650	6.70	123	64	45	0
24	650	6.50	127	63	38	0
25	650	6.98	117	68	42	0
26	650	6.40	116	65	41	0
27	650	6.69	143	58	45	0
28	650	6.23	136	61	43	0
29	650	5.43	131	53	46	16
30	650	3.81	73	36	18	50
31	650	6.37	117	57	38	0
32	650	6.31	116	59	42	0
33	650	6.33	127	63	40	0
34	650	6.59	127	64	38	0
35	650	6.26	128	63	35	0
36	650	6.18	122	59	31	16
37	650	6.21	134	60	30	16
38	650	6.07	124	56	30	16
39	650	5.69	126	55	30	16
40	650	5.56	132	52	26	16
41	650	6.76	139	63	43	0
42	650	5.77	153	56	45	0
43	650	6.19	134	60	39	0
44	650	5.67	138	53	31	16
45	650	5.28	123	50	29	16

APÊNDICE 3 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE
LABORATÓRIO PELO MÉTODO CONVENCIONAL continuação

Amostra	CFº	Auto Ruptura Kgf	Fator Rasgo gf	Arrebentamento (Estouro Rel.) Psi	Tempo Refinação (min)	% Eucalipto
46	650	6.17	136	60	39	0
47	650	6.21	123	63	39	0
48	650	6.34	133	62	40	0
49	650	6.44	112	62	42	0
50	650	6.46	130	61	38	0
51	650	5.70	129	53	32	0
52	650	5.09	135	46	24	16
53	650	5.54	137	50	32	16
54	650	5.49	123	49	28	16
55	650	5.92	122	52	31	16
56	650	5.89	153	56	40	0
57	650	6.19	140	59	44	0
58	650	6.02	145	58	41	0
59	650	5.95	135	55	44	0
60	650	6.09	119	56	25	16
61	650	6.08	127	60	37	0
62	650	6.92	135	69	42	0
63	650	7.12	132	73	39	0
64	650	6.58	135	61	35	0
65	650	6.57	148	63	38	16
66	650	6.95	155	65	47	0
67	650	6.39	150	59	44	0
68	650	6.13	117	57	26	16
69	650	6.11	120	58	27	16
70	650	5.64	126	60	26	16
71	650	5.94	129	53	33	16
72	650	5.85	129	54	31	16
73	650	5.19	129	45	26	16
74	650	5.50	128	52	30	16
75	650	5.71	130	53	31	16
76	650	6.09	136	58	45	0
77	650	6.57	136	59	40	0
78	650	5.95	137	60	42	0
79	650	5.59	149	58	42	0
80	650	6.44	142	62	43	0
81	650	5.63	126	50	34	0
82	650	5.30	131	48	31	16
83	650	5.67	135	54	37	16
84	650	5.96	147	58	44	0
85	650	5.88	151	55	42	0
86	650	5.90	153	58	47	0
87	650	6.74	123	64	35	0
88	650	5.33	132	54	34	16
89	650	5,96	134	57	35	16
90	650	5.21	125	51	29	16

APÊNDICE 3 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE
LABORATÓRIO PELO MÉTODO CONVENCIONAL continuação

Amostra	CFº	Auto Ruptura Kgf	Fator Rasgo gf	Arrebentamento (Estouro Rel.) Psi	Tempo Refinação (min)	% Eucalipto
91	650	5.57	130	52	28	16
92	650	6.11	133	59	42	16
93	650	7.24	135	72	49	0
94	650	6.92	143	73	49	0
95	650	6.72	149	65	32	0
96	650	6.24	143	63	33	16
97	650	6.11	147	62	33	16
98	650	6.18	145	60	27	16
99	650	6.33	145	57	25	16
100	650	6.66	140	64	41	0
101	650	7.24	149	71	40	0
102	650	6.95	163	67	44	0
103	650	6.15	146	60	32	0
104	650	6.32	139	60	29	16
105	650	6.31	139	58	35	16
106	650	6.25	136	56	32	16
107	650	6.93	141	67	43	16
108	650	6.52	138	68	41	0
109	650	6.69	152	66	39	0
110	650	7.06	147	65	47	0
111	650	6.40	130	61	38	16
112	650	5.98	134	60	33	16
113	650	5.73	137	54	32	16
114	650	4.99	140	52	26	16
115	650	5.89	139	55	32	16
116	650	6.09	148	55	36	16
117	650	7.07	134	66	39	0
118	650	7.15	137	70	36	0
119	650	6.28	157	62	41	0
120	650	5.62	145	55	28	16
121	650	5.35	144	52	25	16
122	650	5.61	146	58	27	16
123	650	5.76	137	57	25	16
124	650	7.11	146	72	40	0
125	650	3.68	106	39	4	50
126	650	3.24	117	37	7	50
127	650	6.45	175	66	39	0
128	650	6.54	164	65	38	0
129	650	6.29	151	70	41	0
130	650	7.45	142	76	42	0
131	650	6.31	147	64	25	16
132	650	5.20	135	55	23	16
133	650	5.64	134	56	24	16
134	650	5.54	135	53	18	16
135	650	5.79	139	60	25	16

APÊNDICE 3 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FOLHAS DE
 LABORATÓRIO PELO MÉTODO CONVENCIONAL conclusão

Amostra	CFº	Auto Ruptura Kgf	Fator Rasgo gf	Arrebatamento (Estouro Rel.) Psi	Tempo Refinação (min)	% Eucalipto
136	650	7.15	136	74	48	0
137	650	7.57	133	76	47	0
138	650	7.23	139	70	50	0
Máximo	50	5,96	175	76		
Mínimo	50	3,59	33	12		
Média	50	4,77	133,06	58.10		
Desvio Padrão	50	1,68	16,09	8,45		

APÊNDICE 4 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL PELO
MÉTODO CONVENCIONAL continua

Amostra	Gramatura (g/m ²)	Arrebentamento (psi)	SCT Longitudinal (KN/m)	SCT Transversal (KN/m)	Rasgo (gf) Transversal	Rasgo (gf) Longitudinal	Força Média Tração T (Kgf)	RCT-T (Kgf)
1	140	68,30	5,28	3,36	156,00	135,00	7,40	22,00
2	440	142,00	NS	NS	840,68	669,50	19,69	71,00
3	175	94,10	7,47	4,45	207,00	168,75	11,76	33,50
4	115	55,13	4,18	2,61	142,00	131,00	7,45	13,97
5	140	63,40	5,16	3,40	192,00	158,50	45,86	21,00
6	265	89,70	7,72	6,00	432,65	384,05	11,68	45,30
7	190	75,60	6,53	4,36	250,00	239,40	9,98	34,75
8	190	103,05	8,37	4,94	213,50	191,00	12,78	42,50
9	140	68,05	5,62	3,12	200,00	163,50	6,86	22,90
10	115	65,50	5,61	3,18	189,00	154,00	6,75	22,00
11	115	59,65	4,07	2,77	138,65	122,50	6,19	14,35
12	115	59,38	4,07	2,70	141,00	125,50	6,51	14,45
13	140	143,75	NS	NS	968,00	724,00	18,80	71,00
14	440	153,50	NS	NS	713,50	600,00	19,48	82,00
15	191	85,00	6,77	4,53	279,00	242,50	10,74	38,15
16	191	91,50	6,91	4,34	260,00	212,00	9,47	34,65
17	265	94,40	8,31	5,86	340,00	332,00	12,54	46,65
18	275	116,50	10,29	6,05	389,00	299,00	14,15	52,50
19	230	93,00	8,03	5,68	320,00	262,00	12,67	45,00
20	190	82,75	6,68	4,27	260,00	216,00	9,62	34,80
21	190	83,10	6,60	4,13	257,00	229,50	8,57	34,60
22	190	81,50	6,61	4,22	232,00	197,00	9,41	35,95
23	140	72,40	4,62	3,35	189,50	169,00	9,42	20,25
24	140	70,90	4,90	3,19	190,50	163,00	8,64	19,70
25	140	72,50	4,91	3,25	172,00	165,00	7,53	20,40
26	140	71,00	4,74	3,30	178,50	161,00	8,40	20,50
27	440	155,60	NS	NS	939,00	926,00	18,59	70,50
28	440	149,90	NS	NS	904,00	700,00	17,83	67,00
29	440	146,35	NS	NS	1032,00	836,00	17,34	68,50
30	190	106,50	7,70	4,68	246,00	180,00	10,81	39,00
31	140	68,70	4,71	3,05	227,00	169,00	8,60	19,75
32	140	67,70	4,70	2,99	195,00	178,00	7,99	20,45
33	115	57,85	3,83	2,71	145,50	134,00	7,89	14,15
34	115	57,05	4,20	2,84	145,00	129,00	7,64	16,40
35	190	86,00	7,23	4,33	284,00	233,00	9,53	36,30
36	190	87,55	6,81	4,45	255,50	246,50	9,76	36,00
37	190	86,35	6,85	4,24	262,00	242,00	8,23	22,00
38	190	81,00	6,36	4,20	268,00	209,00	10,29	36,50
39	190	84,95	6,78	4,20	250,00	223,00	9,21	35,25
40	265	97,00	8,28	6,25	382,00	359,00	15,35	51,50
41	440	156,40	NS	NS	916,00	704,00	17,54	73,00
42	440	142,00	NS	NS	798,00	652,00	16,43	70,00
43	140	70,00	5,33	3,24	211,50	166,50	7,68	24,20
44	140	68,50	5,78	3,62	181,50	144,50	8,74	25,90
45	190	87,00	7,38	4,41	270,50	213,50	9,71	37,15
46	140	64,00	4,93	3,20	199,00	171,50	6,89	19,05
47	140	64,00	4,94	3,33	187,00	157,00	7,07	21,00
48	140	71,00	5,29	3,18	174,00	137,00	6,58	21,00

APÊNDICE 4 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL PELO
MÉTODO CONVENCIONAL continuação

Amostra	Gramatura (g/m ²)	Arrebentamento (psi)	SCT Longitudinal (KN/m)	SCT Transversal (KN/m)	Rasgo (gf) Transversal	Rasgo (gf) Longitudinal	Força Média Tração T (Kgf)	RCT-T (Kgf)
49	140	64,50	5,31	3,14	179,50	148,50	6,65	21,15
50	115	58,00	4,10	2,47	142,50	125,50	5,90	13,45
51	140	69,50	4,80	3,09	203,50	165,00	6,64	21,00
52	190	85,10	6,81	4,33	273,00	224,50	10,03	34,20
53	191	82,45	7,08	4,30	286,00	257,50	10,60	34,00
54	190	81,60	6,79	4,50	296,00	225,50	9,23	33,95
55	190	83,15	6,61	4,27	247,00	220,00	10,16	34,75
56	440	152,20	NS	NS	800,00	686,00	18,56	65,50
57	440	158,40	NS	NS	806,50	687,50	18,43	69,00
58	440	156,00	NS	NS	865,50	707,00	18,73	67,00
59	440	156,00	NS	NS	868,00	720,00	19,30	72,00
60	275	121,00	8,98	6,15	391,00	321,00	14,00	55,00
61	140	73,45	5,28	3,54	154,00	122,00	7,75	20,90
62	140	64,25	5,29	3,63	171,00	139,00	7,54	21,15
63	140	73,45	5,13	3,64	168,00	134,00	7,58	19,50
64	115	64,30	4,08	2,58	133,00	124,50	6,93	12,55
65	190	83,40	6,64	4,3	291,00	247,00	8,70	34,45
66	440	163,10	NS	NS	912,00	736,00	18,11	69,00
67	440	153,00	NS	NS	780,00	698,00	19,12	71,00
68	421	162,00	NS	NS	618,00	530,00	22,35	86,00
69	190	89,10	7,39	4,15	257,00	198,00	9,61	37,05
70	190	81,21	6,24	4,48	277,50	242,00	9,25	37,60
71	190	79,15	7,11	4,43	260,00	212,00	10,61	36,70
72	200	83,10	7,14	4,59	281,00	217,00	10,36	36,75
73	190	90,90	7,08	4,37	225,00	208,00	10,76	36,90
74	190	81,50	6,39	4,22	260,00	216,00	10,10	35,50
75	190	78,75	6,11	4,10	262,00	225,00	9,22	32,80
76	140	62,45	4,64	3,13	200,50	166,50	7,80	19,10
77	140	65,85	4,74	3,21	197,00	162,50	7,06	20,70
78	140	67,00	4,92	3,01	191,50	161,50	6,48	20,20
79	140	66,50	4,83	3,27	214,00	174,50	8,17	20,00
80	115	60,50	4,20	2,56	150,00	142,00	6,18	13,25
81	140	70,90	5,86	3,37	172,00	144,00	7,68	21,00
82	190	93,70	7,38	4,80	264,00	202,00	9,89	36,55
83	190	87,70	6,55	4,34	298,00	236,50	9,29	34,20
84	230	105,00	8,25	4,89	394,50	329,00	11,19	42,00
85	440	157,50	NS	NS	919,50	777,50	18,43	72,50
86	440	166,45	NS	NS	874,00	778,00	18,93	71,50
87	140	66,15	4,99	3,19	165,00	140,00	7,32	20,50
88	265	102,00	8,69	5,64	420,00	365,00	12,15	49,80
89	265	100,85	8,35	4,48	429,00	351,00	11,49	45,00
90	190	89,50	7,20	4,23	277,00	218,00	9,09	38,50
91	190	86,00	6,64	4,00	301,00	242,00	8,89	34,50
92	190	80,50	5,97	3,69	308,00	243,50	8,23	30,25
93	115	52,45	3,92	2,62	152,00	122,00	5,64	13,75
94	115	55,90	4,03	2,44	161,50	136,50	6,32	13,95
95	115	53,90	4,35	2,63	148,00	119,00	6,45	15,50

APÊNDICE 4 – RESULTADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PAPEL PELO
MÉTODO CONVENCIONAL conclusão

Amostra	Gramatura (g/m ²)	Arrebentamento (psi)	SCT Longitudinal (KN/m)	SCT Transversal (KN/m)	Rasgo (gf) Transversal	Rasgo (gf) Longitudinal	Força Média Tração T (Kgf)	RCT-T (Kgf)
96	191	92,05	6,83	4,47	318,00	236,00	10,75	35,15
97	190	82,85	6,88	4,20	284,00	234,00	8,50	33,50
98	190	89,15	6,82	4,32	287,50	234,50	9,58	34,15
99	190	84,50	7,13	4,34	289,00	226,50	8,13	34,95
100	140	70,55	5,12	3,22	194,50	164,00	7,66	19,70
101	140	70,00	5,43	3,38	191,50	164,00	7,73	22,00
102	421	161,00	NS	NS	871,50	736,00	18,66	68,50
103	421	145,50	NS	NS	650,00	552,00	17,54	80,50
104	265	94,50	8,46	5,41	430,00	368,00	13,09	47,15
105	265	101,95	8,12	5,43	380,00	329,00	13,17	47,55
106	265	96,11	8,04	5,48	397,00	314,00	11,51	48,45
107	190	82,45	6,37	4,38	278,50	240,00	9,73	34,40
108	115	53,15	2,45	3,93	164,00	128,00	5,74	14,80
109	140	65,50	4,87	3,15	195,00	163,50	7,13	19,70
110	140	58,50	4,98	3,06	185,00	164,00	6,91	20,05
111	140	64,90	4,99	3,29	183,00	157,00	7,74	20,85
112	190	78,35	6,49	4,46	260,00	236,00	8,11	32,70
113	190	81,70	6,34	4,03	272,00	258,00	10,01	34,45
114	190	77,00	6,76	4,22	307,50	251,00	9,96	36,00
115	190	77,75	6,39	4,30	257,00	242,50	9,55	35,20
116	230	95,50	8,06	4,88	358,00	321,00	11,59	42,00
117	140	64,00	5,07	3,28	181,50	161,00	7,31	22,00
118	115	53,85	4,43	2,63	128,00	122,50	6,75	13,95
119	440	152,00	NS	NS	828,00	742,00	18,91	75,00
120	265	97,10	7,90	5,55	458,00	401,00	11,69	46,75
121	265	93,65	8,23	5,86	409,00	392,00	12,49	46,60
122	265	99,00	8,04	5,88	433,00	387,00	12,38	49,00
123	190	88,90	6,53	4,47	266,00	228,00	10,25	36,00
124	140	74,10	5,33	3,22	144,00	130,00	7,51	21,95
125	190	98,90	7,69	4,30	230,00	188,00	10,88	34,20
126	190	95,45	8,26	4,54	218,00	178,00	10,69	37,90
127	440	150,90	NS	NS	954,00	860,00	15,68	66,50
128	421	171,00	NS	NS	1064,00	806,00	20,34	68,00
129	440	155,10	NS	NS	777,00	627,50	19,95	72,00
130	140	66,15	4,81	3,12	197,50	161,50	7,64	17,95
131	140	66,05	4,93	3,42	186,00	156,00	8,52	20,80
132	190	80,95	6,63	4,39	277,50	235,00	9,31	33,00
133	190	75,65	7,05	4,26	259,50	237,50	9,36	32,10
134	190	79,00	6,32	4,21	276,50	251,50	9,56	34,00
135	190	76,80	6,26	4,15	287,50	245,50	9,52	34,40
136	140	63,75	4,93	3,15	183,00	151,00	7,75	18,95
137	140	67,60	5,18	3,06	182,00	153,00	6,51	19,90
138	140	66,85	5,39	3,16	163,00	156,00	7,15	18,95
Máximo		171,00	10,29	6,25	1064,00	926,00	45,86	86,00
Mínimo		52,45	2,45	2,44	128,00	119,00	5,64	12,55
Média		90,94	6,15	3,97	346,55	292,48	10,92	36,68
Desvio Padrão		31,50	1,42	0,92	244,00	203,51	5,05	18,62