



Utilização de cavacos para análises por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)

Chip utilization for near-infrared (NIR) spectroscopy analyses

Autores: Ricardo Balleirini dos Santos¹
Leonardo Chagas de Sousa¹
José Lívio Gomide¹

Palavras-chave: NIR, predição, cavacos.

RESUMO

Com o desenvolvimento das técnicas de análise via espectroscopia no infravermelho próximo, e a consequente economia de tempo que essas proporcionam, um fator que passou a ser de grande importância nesses estudos é a forma como as amostras são processadas. Para a obtenção de amostras com granulometria inferior a 0,05mm, são necessários longos períodos de moagem e classificação em laboratório. Esse estudo teve como objetivo analisar a viabilidade da obtenção dos espectros no infravermelho próximo diretamente nos cavacos. O equipamento utilizado foi NIRSystems 5000 da FOSS. Esse equipamento não possui leitor de fibra óptica tendo sido necessário seccionar os cavacos para obtenção de dimensões compatíveis com o spinning de leitura. Foram utilizados cavacos de 30 clones, sendo cada amostra constituída por 30 cavacos com teor de umidade de aproximadamente 35%. Para a densidade básica a correlação obtida foi de 97% com erro

Abstract

Development of near infrared spectroscopy technique (NIRS) for wood analysis resulted in substantial savings in time. To take advantage of this savings it is very important to have a compatible wood sample preparation. To obtain wood particle sizes smaller than 0.05mm usually required for NIR analysis it is necessary to spend long processing time for production and classification of wood meal. The objective of this study was to analyze the viability to obtain near infrared spectrum directly from wood chips. The equipment used was a FOSS NIRSystem 5000. To be able to obtain the NIR spectrum it was necessary to cut the wood chips to smaller dimensions compatible with the equipment spinning. Thirty different Eucalyptus clones were used for this study and for each clone 30 wood chips were analyzed. The moisture content of wood chips was close to 35%. The statistical correlation between conventional laboratory basic density determination and NIR determination was 97% with an average prediction error of 7.7 Kg/m³. For wood extractives content, the correlation was 84% with an average prediction error of 0.29%. The Klason lignin content presented a correlation of 93% and an average prediction error of 0.55%. These results demonstrate the viability to use this equipment to make NIR measurements directly on wood chips.

Keywords: NIR, prediction, wood chips

médio de previsão de 7,7 kg/m³. Para o teor de extrativos a correlação obtida foi de 84% com erro médio de previsão de 0,29%, e para o teor de lignina Klason a correlação obtida foi de 93%

com erro médio de previsão de 0,55%. Esses resultados demonstram a viabilidade da utilização desse equipamento para a realização de leituras diretamente nos cavacos.

Referências dos autores:

1 - Universidade Federal de Viçosa - Viçosa MG - Brasil

INTRODUÇÃO

A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo tem sido bastante empregada no Brasil, com o objetivo de caracterizar a madeira do ponto de vista químico e tecnológico. Essa caracterização é utilizada tanto para auxiliar os programas de melhoramento florestal desenvolvidos pelas empresas do setor de celulose e papel, como também para prever o comportamento das madeiras no processo de polpação.

Segundo PASQUINI (2003), a espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia de vibração que emprega a energia do fóton numa região de 2.65×10^{-19} a 7.96×10^{-20} a qual corresponde aos comprimentos de onda de 750 a 2500nm. No infravermelho próximo, o NIR, as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (overtones) são responsáveis pela absorção nesta região. Os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são funções de sua estrutura e composição. Portanto, o espectro de NIR pode ser utilizado para identificar espécies moleculares em complexas misturas químicas, no nosso caso a madeira, e avaliar as proporções de diversos constituintes além das suas interações.

Segundo WILLIAMS e NORRIS (2001), dentre as inúmeras vantagens que essa técnica apresenta podem-se destacar a rapidez de leitura (menos de um minuto por amostra), e a amostragem, que pode ser não destrutiva. Além disso, a técnica se mostra satisfatória para uso in line, tem aplicação quase que universal (qualquer molécula contendo ligações de C-H, N-H, S-H ou O-H), e requer uma preparação mínima da amostra. A combinação dessas características com o controle instrumental e os tratamentos adequados dos dados, tem dado muito valor ao termo tecnologia de infravermelho próximo.

Apesar de a radiação NIR ter sido detectada antes da radiação no infravermelho médio, esta foi a última região do

espectro que ganhou ampla aceitação, depois dos trabalhos iniciados em 1900 por Coblenz, o primeiro a obter espectros de absorvância de substâncias puras verificando sua utilidade para a identificação de grupos funcionais orgânicos.

A década de oitenta marcou o "boom" dessa técnica. De 1930 a 1980 o total de publicações de procedimentos com NIR foi de aproximadamente 255, enquanto que na década seguinte, esse número chegou a 1000. A espectroscopia NIR encontrou rápido desenvolvimento impulsionado principalmente pelas melhorias instrumentais (espectrofotômetros) associadas com aquisição de dados espectrais e seus tratamentos (computadores).

No Brasil a primeira contribuição no campo de aplicação analítica da espectroscopia NIR pode ter acontecido antes de 1991.

No entanto, é preciso lembrar que a tecnologia NIR sempre vai ser dependente dos métodos convencionais de análises, pois estes servem de referência para construção de modelos de calibração. A diferença entre o sucesso e a falha nesse tipo de trabalho é muito dependente da qualidade dos valores de referência associados com a amostra. Todavia, concluído o estágio de calibração, o sucesso desse método de análise fica muitas vezes garantido.

No caso de análises em madeira, normalmente, para a realização das leituras no NIR, as amostras são preparadas em forma de serragem com uma granulometria muito baixa, sendo que esse tipo de preparo de amostra é muito demorado e trabalhoso, pois a madeira tem que passar por moedores e peneiras de classificação. Diante disso o proposto estudo teve como principal objetivo analisar a viabilidade da realização das leituras diretamente nos cavacos, o que pouparia tempo e tornaria o processo mais dinâmico e menos dispendioso. Assim, com os modelos de calibração gerados será possível prever, com espectros NIR, as características de madeira sem

necessidade de análises laboratoriais que são caras e lentas.

METODOLOGIA

A escolha das amostras de *Eucalyptus sp* foi realizada de forma aleatória, em um lote contendo madeira com valores de densidade entre 450 a 570 kg/m³ aproximadamente, sendo recolhidas trinta amostras, cada uma contendo trinta cavacos. De cada amostra foi determinado o teor de umidade, a densidade básica, o teor de lignina e o teor de extrativos.

Na realização desse estudo foi necessário verificar a área de leitura do feixe de luz infravermelho no *spinning* (célula de leitura), devido à desuniformidade dos cavacos que não ocupam todo espaço de leitura. A verificação foi feita por meio de folhas de papel recortadas na mesma forma da célula, onde, com a variação do diâmetro de corte das folhas, verificou-se mudanças no espectro obtido concluindo, então, que a área de leitura corresponde a cerca de 1,3cm de diâmetro.

Os cavacos amostrados apresentavam dois teores de umidade, 33% e 10%. Para realização das leituras, primeiro foi necessário adaptar a forma dos cavacos a forma de célula de leitura onde foram obtidos espectros correspondentes aos dois lados dos cavacos, no total de 1800 espectros para cada teor de umidade.

Os espectros foram estudados e tratados por meio de programas estatísticos de calibração multivariada com posterior geração de alguns modelos de calibração. Esses modelos foram validados com 15 amostras de *Eucalyptus sp* retiradas do mesmo lote que as anteriores, sendo que essas continham análises químicas convencionais e densidade básica, possibilitando a comparação dos valores de laboratório com os de predição via NIR.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra um espectro NIR obtido diretamente nos cavacos.

Os cavacos utilizados nesse estudo

apresentavam uma distribuição mais uniforme do que quando são selecionados na natureza sem a definição de uma faixa de variação dos valores do parâmetro estudado. A distribuição está apresentada na figura 2. Segundo MICHELL e SCHIMLECK (1996), esse tipo de distribuição em que toda a faixa dos constituintes estudados apresenta um número de observações parecido faz com que o modelo gerado tenha uma melhor capacidade de predição, não ficando restrito apenas à região central dos valores do constituinte.

O primeiro passo no estudo foi comparar os modelos gerados com cavacos úmidos (teor de umidade de 33%) e com cavacos secos ao ar (teor de umidade de 10%), sendo que para todos os parâmetros estudados os modelos com cavacos úmidos se apresentaram mais satisfatórios.

Então foram gerados modelos individuais para cada constituinte utilizando-se todo o espectro. O modelo de predição gerado para densidade básica apresentou uma correlação de 0,96, correlação essa obtida com os dados de validação cruzada. O erro médio de predição foi de 7,7 kg/m³. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 5 amostras que claramente se comportavam como *outliers*. Esse erro é considerado muito bom, pois se aproxima com o erro obtido em laboratório. Os parâmetros estatísticos gerados para esse modelo estão mostrados na figura 3.

Os modelos de predição gerados a partir de serragem apresentaram correlações menores para densidade básica do que quando são gerados com cavacos do mesmo lote. Isso era de se esperar, pois, na maioria dos trabalhos que estão sendo realizados no Brasil com calibração do NIR para predição de densidade básica utilizando serragem, os resultados encontrados não têm sido satisfatórios.

Outro parâmetro muito importante a ser calibrado é o teor de lignina Klason, pois, segundo SOUSA (2004), esse tem influência direta no consumo de reagentes químicos no processo de pro-

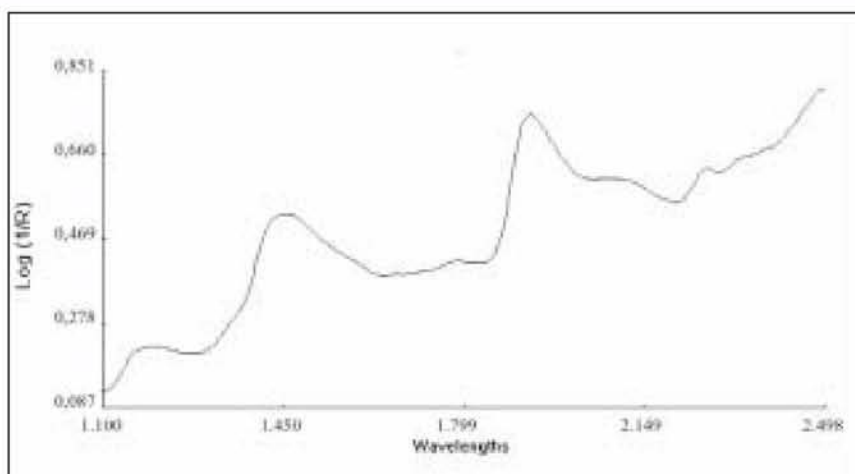


Figura 1: Espectro NIR nos cavacos desse estudo

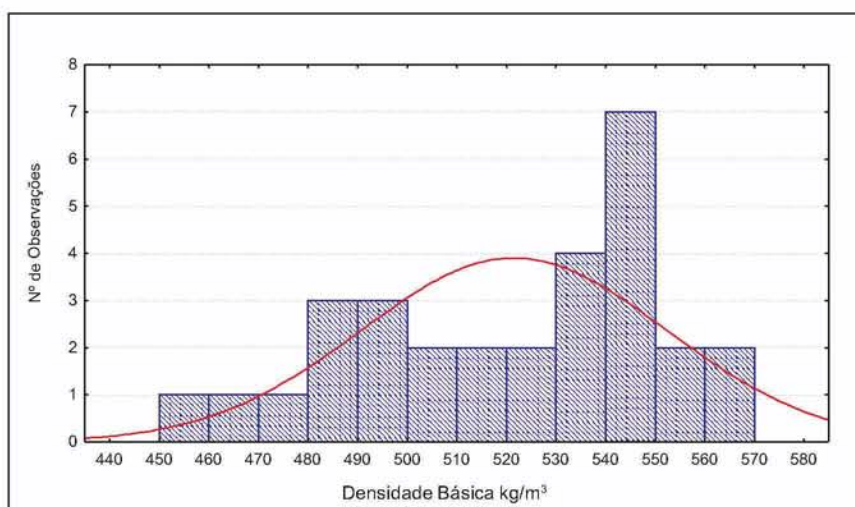


Figura 2: Distribuição das densidades básicas dos cavacos

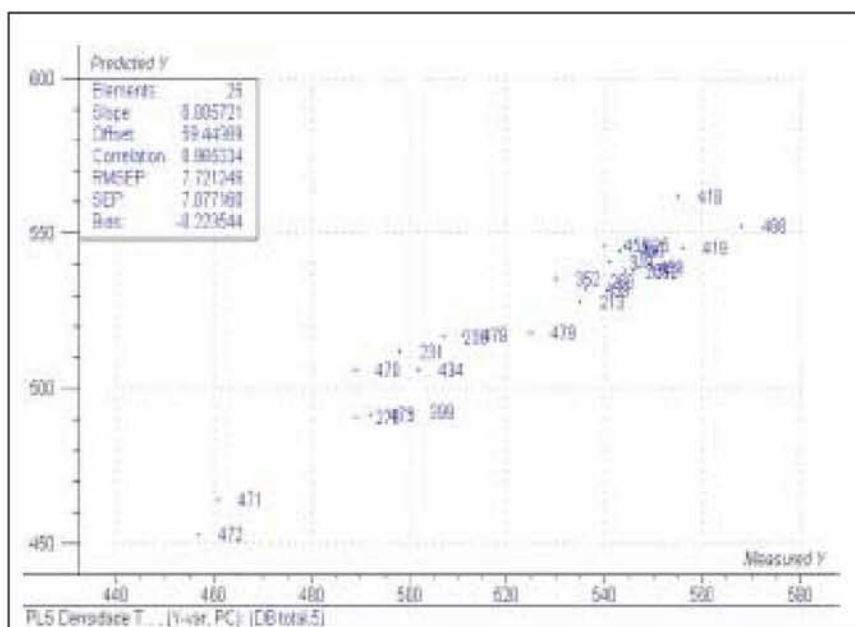


Figura 3: Modelo de predição para densidade básica

dução de celulose e também no rendimento do mesmo. No modelo gerado para lignina total, a correlação obtida foi de 0,92 e o erro médio de predição de 0,55% quando utilizada a validação cruzada. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 5 amostras que claramente se comportavam como *outliers*. A figura 4 apresenta as características desse modelo.

SCHULTZ e BURNS (1990), encontraram valores de correlação de 0,99 utilizando NIR para predição do teor de lignina, com um erro médio de predição de 0,64, o que mostra que os valores obtidos nesse estudo foram amplamente satisfatórios.

O teor de extrativos em álcool/tolueno também é um importante parâmetro de qualidade da madeira, pois madeiras com alto teor de extrativos podem prejudicar o processo de polpação. No modelo gerado para esse parâmetro a correlação foi de 0,89 e o erro médio de predição de 0,22%. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 8 amostras que claramente se comportavam como *outliers*.

A figura 5 mostra o modelo gerado para esse parâmetro.

O modelo para extrativos totais também apresentou resultados satisfatórios na validação cruzada, indicando também a possibilidade de utilização de cavacos para predição desse parâmetro.

Como pode-se observar, os modelos gerados com a utilização de cavacos se mostraram satisfatórios no que diz respeito aos dados de validação cruzada, porém sempre é necessária uma validação externa para comprovar a eficácia dos mesmos. O quadro 1 mostra os resultados de validação externa para a densidade básica dos cavacos.

Os resultados obtidos com a validação externa para densidade básica estão muito satisfatórios pois o RMSEP para os valores de densidade básica foi de 7,5 Kg/m³, mostrando, assim, a eficiência do modelo, já que valor para erro médio de predição é pra-

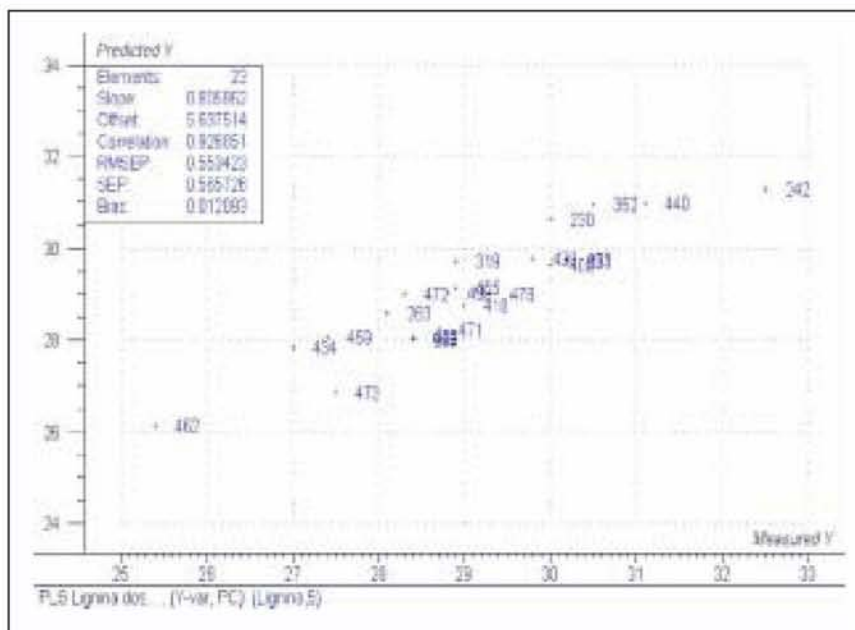


Figura 4: Modelo de predição para o teor de lignina total

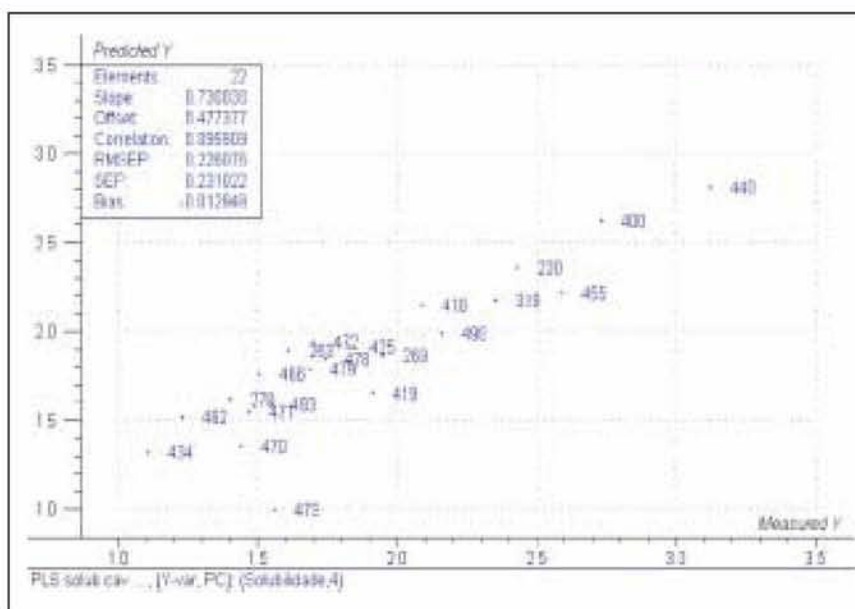


Figura 5: Modelo gerado para extrativos em álcool/tolueno

ticamente o mesmo do que quando foi utilizada a validação cruzada.

As mesmas amostras utilizadas para a validação externa dos modelos para densidade básica também foram utilizadas para a validação dos modelos para teor de lignina Klason. Os valores de validação externa para o teor de lignina estão descritos no quadro 2.

O RMSEP da validação externa para o teor de lignina foi de 0,76%, o que se aproxima do erro de laborató-

rio, indicando a possibilidade de utilização desse modelo para predição na UFV. Os dados de validação externa para o teor de extrativos totais estão apresentados no quadro 3.

O RMSEP da validação externa para o teor de extrativos foi de 0,4, um valor considerando bom, pois se aproxima do erro de laboratório.

Por fim deve-se destacar que esse estudo foi desenvolvido apenas com o intuito de comprovar a eficiência da

Quadro 1: Valores de validação externa do modelo para densidade básica

Amostra	Predição	Laboratório	Erro absoluto
1	536	535	1
2	522	507	15
3	504	498	6
4	540	546	6
5	539	544	5
6	537	537	0
7	487	489	2
8	536	541	5
9	524	530	6
10	501	500	1
11	585	542	43
12	561	555	6
13	551	556	5
14	547	544	3
15	510	502	8

Quadro 2: Valores de validação externa do modelo para o teor de lignina total

Amostra	Predição	Laboratório	Erro absoluto
1	29,5	32,2	2,7
2	30,6	30,0	0,6
3	29,9	30,2	0,3
4	31,9	32,5	0,6
5	28,4	28,1	0,3
6	27,9	28,4	0,5
7	27,9	29,1	1,2
8	29,1	28,9	0,2
9	30,8	30,5	0,3
10	30,0	32,0	2,0
11	30,1	30,0	0,1
12	29,1	29,0	0,1
13	28,3	28,4	0,1
14	27,9	29,7	1,8
15	27,6	27,0	0,6

Quadro 3: Valores de validação externa do modelo para o teor extrativos em álcool/tolueno

Amostra	Predição	Laboratório	Erro absoluto
1	2,14	2,88	0,74
2	2,54	2,43	0,11
3	2,26	3,34	1,08
4	2,66	4,80	2,14
5	1,76	1,61	0,15
6	1,78	1,95	0,17
7	1,39	1,40	0,01
8	2,12	2,35	0,23
9	2,51	1,94	0,57
10	1,84	1,32	0,52
11	2,73	2,73	0,00
12	2,10	2,09	0,01
13	1,71	1,91	0,20
14	1,87	1,83	0,04
15	1,21	1,11	0,10

metodologia de coleta dos espectros diretamente nos cavacos, pois os modelos gerados apresentam uma quantidade muito pequena de amostras para serem utilizados comercialmente.

CONCLUSÕES

- A utilização do aparelho NIRSystems 5000 da FOSS é perfeitamente viável para a aquisição dos espectros diretamente nos cavacos.

- Os modelos de predição para os valores de densidade básica apresentaram alta correlação e baixo erro médio de predição, sendo que pela experiência adquirida em outros estudos esses se apresentaram melhores do que quando o espectro é adquirido na forma de serragem.

- Quando os cavacos foram lidos com um teor de umidade mais alto (33%), as correlações foram melhores.

- Os modelos gerados para o teor de lignina total e de extrativos em álcool/tolueno, também apresentaram altas correlações e baixo erro médio de predição.

BIBLIOGRAFIA

CALDEIRA, A.F.; SANTOS, S.L.; SACON, V. Hexenuronic acid, Klason lignin and viscosity of Pulp predicted by NIR Spectroscopy. International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp. Viçosa, 2003.

MICHELL, A.J.; SCHIMLECK, L.R. NIR Spectroscopy of woods from Eucalyptus globulus. *Appita* Vol.49 No. 1, 1996.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 2, 198-219, 2003

SHULTS, T.P.; BURNS, D.A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and fourier transform infrared (FTIR). *Tappi Journal*, 1990.

SOUSA, L. C., Caracterização da madeira de tração em árvores de *Eucalyptus grandis*. Dissertação de Mestrado, UFV 2004, 69p.

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



Chip utilization for near-infrared (NIR) spectroscopy analyses

Authors: Ricardo Balleirini dos Santos¹
Leonardo Chagas de Sousa¹
José Lívio Gomide¹

Keywords: NIR, prediction, wood chips.

ABSTRACT

With the development of near-infrared spectroscopy (NIR) analysis techniques and the consequent time saving provided by them, a factor that became of great importance in these studies is the way of processing the samples. To obtain samples with a granulometry lower than 0.05mm, long refining and lab classification periods are required. The objective of this study was to analyze the viability of obtaining near-infrared spectra directly on the chips. The equipment used was a FOSS NIRSystem 5000. This equipment has no optical fiber reader, so that it was necessary to cut the chips into sections to obtain dimensions compatible with the reading spinning. Chips from 30 clones have been used, each sample consisting of 30 chips with moisture content of about 35%. The correlation obtained for the basic density was 97%, with an average prediction error of 7.7 kg/m³. The correlation obtained for the extractives content was 84%, with an average prediction error of 0.29% and the correlation obtained for the Klason lignin content was 93%, with an average prediction error of 0.55%.

These results demonstrate the viability of using this equipment for readings directly on the chips.

INTRODUCTION

The near-infrared spectroscopy technique has been considerably used in Brazil in order to characterize the wood from chemical and technological points of view. This characterization is used both to help the forest improvement programs developed by the pulp and paper sector companies and to predict the wood behavior in the pulping process.

According to PASQUINI (2003), NIR spectroscopy is a type of vibration spectroscopy using the photon energy in a range from 2.65×10^{-19} to 7.96×10^{-20} , which corresponds to wavelengths of 750 to 2500nm. In the near-infrared - NIR - the molecular vibrations resulting in harmonic transitions (overtones) are responsible for the absorption in this range. The wavelengths in which these vibrations occur for a given compound are functions of its structure and composition. Therefore, the NIR spectrum can be used to identify molecular species in complex chemical mixtures, in the present case the wood, and to evaluate the proportions of several constituents, in addition to their interactions.

According to WILLIAMS and NORRIS (2001), among the numerous advantages presented by this technique, the quickness of reading (less than a minute per sample) and the sampling, which may be nondestructive, may be highlighted. In addition, the technique shows itself to be satisfactory to be used in line, has almost universal application (any molecule containing bonds of C-H, N-H, S-H or O-H), and requires minimum sample preparation. The combination of these characteristics with the instrumental control and the suitable data treatments has attached great importance to the term near-infrared technology.

In spite of the fact that NIR radiation has been detected before the medium infrared radiation, this one was the last spectrum region that had an ample acceptance, after the works started in 1900 by Coblents, the first one to obtain pure substance absorbency spectra, discovering its usefulness to identify organic functional groups.

The '80's marked the boom of this technique. From 1930 to 1980 the total amount of publications about NIR procedures was nearly 255, increasing to 1000 in the following decade. The NIR spectroscopy had a quick development, mainly stimulated by the instrumental

Authors' references:

1 - Federal University of Viçosa - Viçosa MG - Brazil

improvements (spectrophotometers) associated with acquisition of spectral data and their treatments (computers).

In Brazil the first contribution in the field of analytical application of the NIR spectroscopy may have occurred before 1991.

However, it should be born in mind that the NIR technology will be always dependent on the conventional analytical methods, as these ones serve as reference for building calibration models. The difference between success and failure in this kind of work is very dependent on the quality of the reference values associated with the sample. Nevertheless, after concluding the calibration stage the success of this method of analysis is often assured.

In case of wood analyses, to carry out the NIR readings the samples are usually prepared in the form of sawdust with a very low granulometry, this type of sample preparation being a very slow

and toilsome procedure, as the wood must be processed by mills and classifying screens. In view of that, the proposed study had as main purpose to analyze the viability of performing the readings directly on the chips, which would save time and make the process more dynamic and less expensive. Thus, with the calibration models generated it will be possible to predict, with NIR spectra, the wood characteristics, without laboratory analyses, which are expensive and slow, being required.

METHODOLOGY


The *Eucalyptus sp* samples have been selected at random, in a lot containing wood with density values ranging approximately from 450 to 570 kg/m³, totaling thirty samples, each of them containing thirty chips. Then the moisture content, the basic density, the lignin content and the extractives content have been determined for each sample.

When carrying out this study it was necessary to verify the reading area of the infrared light beam in the spinning (reading cell), due to the non-uniformity of the chips that do not occupy the whole reading space. This verification was made by means of paper sheets cut out in the same shape of the cell, where, with the variation of the cutting diameter of the sheets, changes were found out in the spectrum obtained, from which it followed that the reading area corresponds to approximately 1.3 cm diameter.

The sampled chips had two moisture contents, 33% and 10%. To perform the readings first it was necessary to adapt the shape of the chips to the shape of the reading cell, where spectra corresponding to both chip sides have been obtained, totaling 1800 spectra for each moisture content.

The spectra were studied and treated by means of statistical multivariate

Atendimento diferenciado aos sócios



A partir de agora você, sócio da ABTCP, passa a contar com o atendimento de uma equipe especializada para tirar suas dúvidas, dar informações e orientações sobre tudo o que você precisar.

Aguardamos o seu contato!

A nova Central de Relacionamento atende pelos números (11) 3874-2720 / 2738 / 2728 ou pelo e-mail relacionamento@abtcp.org.br

calibration programs with later generation of some calibration models. These models were validated with 15 *Eucalyptus sp* samples, taken from the same lot as the previous ones, which contained conventional chemical analyses and basic density, making possible to compare the lab values with those predicted via NIR.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows a NIR spectrum obtained directly on the chips.

The chips used in this study showed a more uniform distribution than when selected in the nature, without the definition of a variation range of the values of the studied parameter. The distribution is shown in Figure 2. According to MICHELL and SCHIMLECK (1996), this type of distribution where the whole range of the studied constituents shows a similar number of observations causes the generated model to have a better prediction capacity, without being limited just to the central region of the constituent values.

The first step of the study was to compare the models generated with wet chips (33% moisture content) and air-dried chips (10% moisture content), the wet chip models having been found to be more satisfactory for all studied parameters.

Then individual models were generated for each constituent, using the whole spectrum. The prediction model generated for basic density showed a correlation of 0.96, which was obtained with the cross-validation data. The average prediction error was 7.7 kg/m³. To generate this prediction model, it was necessary to remove 5 samples that were clearly behaving as outliers. This error is considered to be very good, as approaches the laboratory obtained error. The statistical parameters generated for this model are shown in Figure 3.

The prediction models generated from sawdust presented lower correlations for basic density than when generated with chips from the same lot.

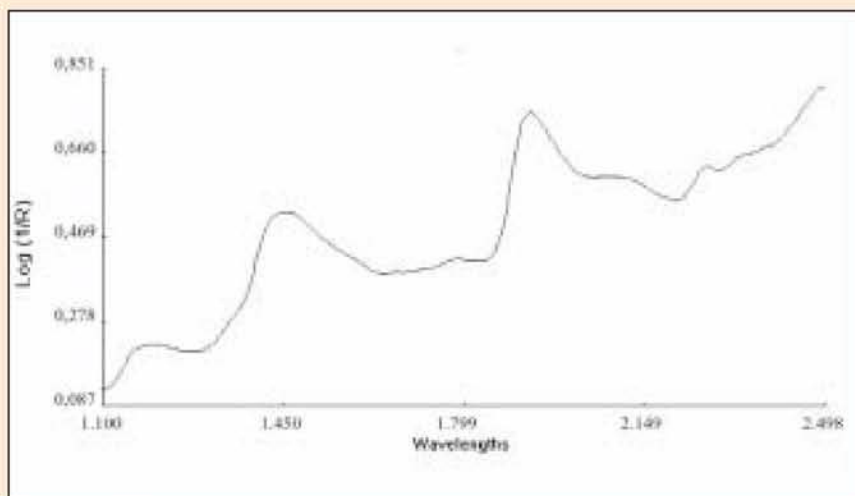


Figure 1: NIR spectrum on the chips of this study

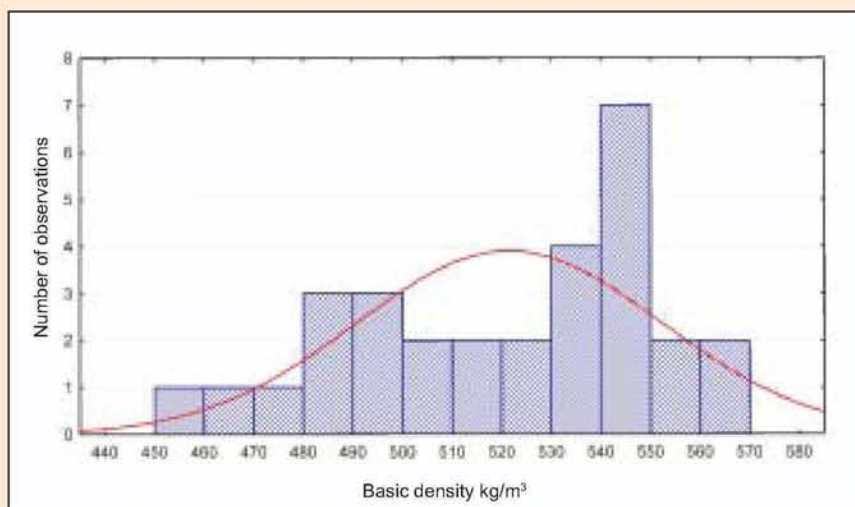


Figure 2: Chip basic density distribution

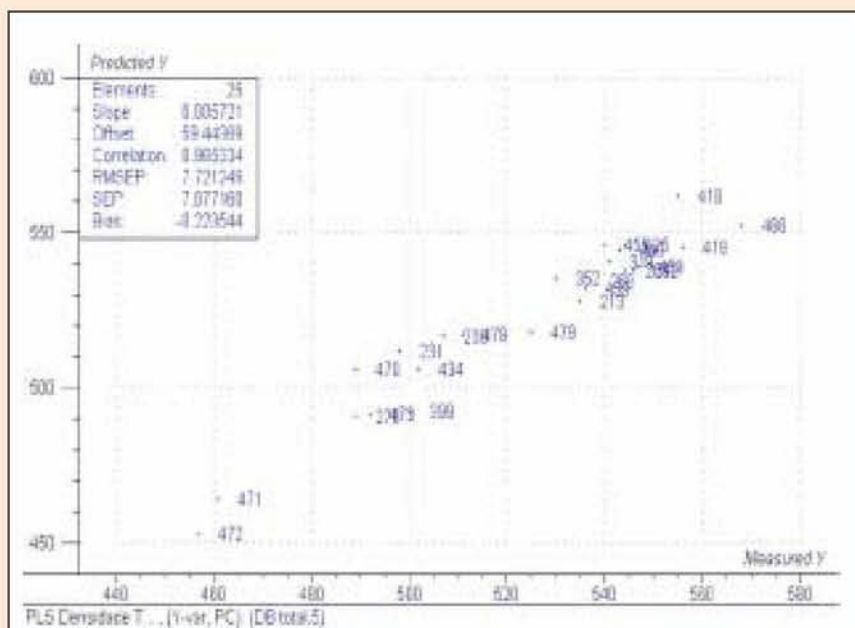


Figure 3: Basic density prediction model

Table 1: External validation values of the basic density model

Sample	Prediction	Laboratory	Absolute error
1	536	535	1
2	522	507	15
3	504	498	6
4	540	546	6
5	539	544	5
6	537	537	0
7	487	489	2
8	536	541	5
9	524	530	6
10	501	500	1
11	585	542	43
12	561	555	6
13	551	556	5
14	547	544	3
15	510	502	8

Table 2: External validation values of the total lignin content model

Sample	Prediction	Laboratory	Absolute error
1	29,5	32,2	2,7
2	30,6	30,0	0,6
3	29,9	30,2	0,3
4	31,9	32,5	0,6
5	28,4	28,1	0,3
6	27,9	28,4	0,5
7	27,9	29,1	1,2
8	29,1	28,9	0,2
9	30,8	30,5	0,3
10	30,0	32,0	2,0
11	30,1	30,0	0,1
12	29,1	29,0	0,1
13	28,3	28,4	0,1
14	27,9	29,7	1,8
15	27,6	27,0	0,6

Table 3: External validation values of the alcohol/toluene extractives content model

Sample	Prediction	Laboratory	Absolute error
1	2,14	2,88	0,74
2	2,54	2,43	0,11
3	2,26	3,34	1,08
4	2,66	4,80	2,14
5	1,76	1,61	0,15
6	1,78	1,95	0,17
7	1,39	1,40	0,01
8	2,12	2,35	0,23
9	2,51	1,94	0,57
10	1,84	1,32	0,52
11	2,73	2,73	0,00
12	2,10	2,09	0,01
13	1,71	1,91	0,20
14	1,87	1,83	0,04
15	1,21	1,11	0,10

This was to be expected, as in most works being carried out in Brazil with NIR calibration for basic density prediction using sawdust the results obtained have not been satisfactory.

Another very important parameter to be calibrated is Klason lignin content, as according to SOUSA (2004) it has direct influence on the consumption of chemical reagents in the pulp production process, as well as on its yield. In the model generated for total lignin, the correlation obtained was 0.92 and the average prediction error 0.55%, when the cross-validation was used. To generate this prediction model it was necessary to remove 5 samples that were clearly behaving as outliers. Figure 4 presents the characteristics of this model.

SCHULTZ and BURNS (1990) found correlation values of 0.99 using NIR for lignin content prediction, with an average prediction error of 0.64, which shows that the values obtained in this study were widely satisfactory.

The alcohol/toluene extractives content is also an important wood quality parameter, as woods with high extractives content may impair the pulping process. In the model generated for this parameter the correlation was 0.89 and the average prediction error 0.22%. To generate this prediction model, 8 samples that were clearly behaving as outliers had to be removed.

Figure 5 shows the model generated for this parameter.

The model for total extractives also showed satisfactory results at the cross-validation, also indicating the possibility of using chips for predicting this parameter.

As it can be observed, the models generated with chip utilization have been found to be satisfactory with regard to the cross-validation data, but an external validation is always required to prove their effectiveness. Table 1 shows the external validation results for the basic density of the chips.

The results obtained with the external validation for basic density are very satisfactory, as the RMSEP for the

basic density values was 7.5 kg/m³, thus showing the efficiency of the model, since the value for the average prediction error is practically the same as when the cross-validation was used.

The same samples used for the external validation of the basic density models have been also used for validating the models for Klason lignin content. The external validation values for the lignin content are indicated in Table 2.

The RMSEP of the external validation for the lignin content was 0.76%, which approaches the laboratory error, indicating the possibility of using this prediction model at UFV. The external validation data for the total extractives content are shown in Table 3.

The RMSEP of the external validation for the extractives content was 0.4, a value considered to be good, as it approaches the laboratory error.

Finally it should be stressed that this study was only developed in order to demonstrate the efficiency of the methodology of collecting the spectra directly on the chips, as the generated models present too small an amount of samples to be commercially used.

CONCLUSIONS

- Using FOSS NIRSystems 5000 apparatus is perfectly viable for obtaining spectra directly on the chips.

- The prediction models for the basic density values showed high correlation and low average prediction error, and based on the experience gained from other studies these ones showed themselves better than when the spectrum is obtained in the form of sawdust.

- When the chips were read at a higher moisture content (33%), the correlations were better.

- The models generated for the total lignin and alcohol/toluene extractives contents also showed high correlations and low average prediction error.

LITERATURE

CALDEIRA, A.F.; SANTOS, S.L.; SACON, V. Hexenuronic acid, Klason

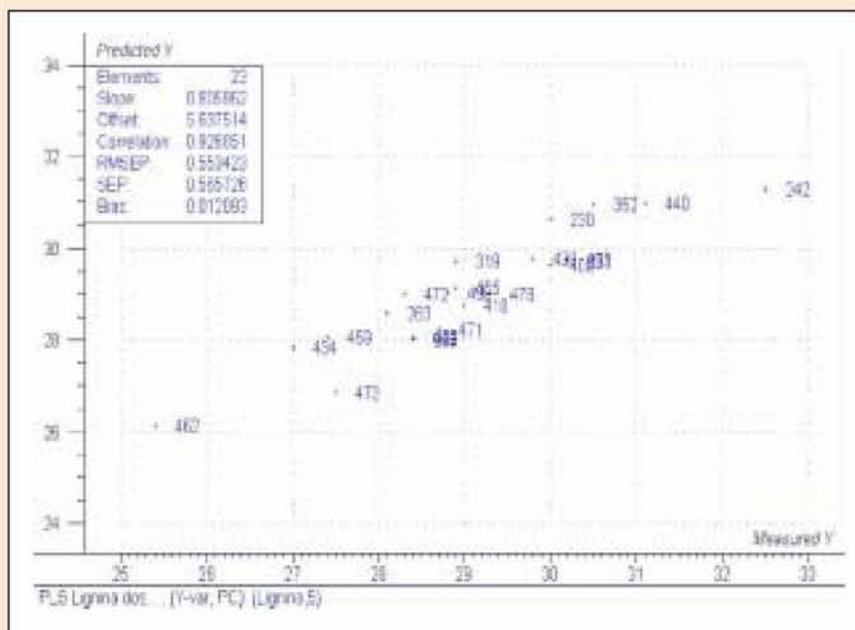


Figure 4: Prediction model for the total lignin content

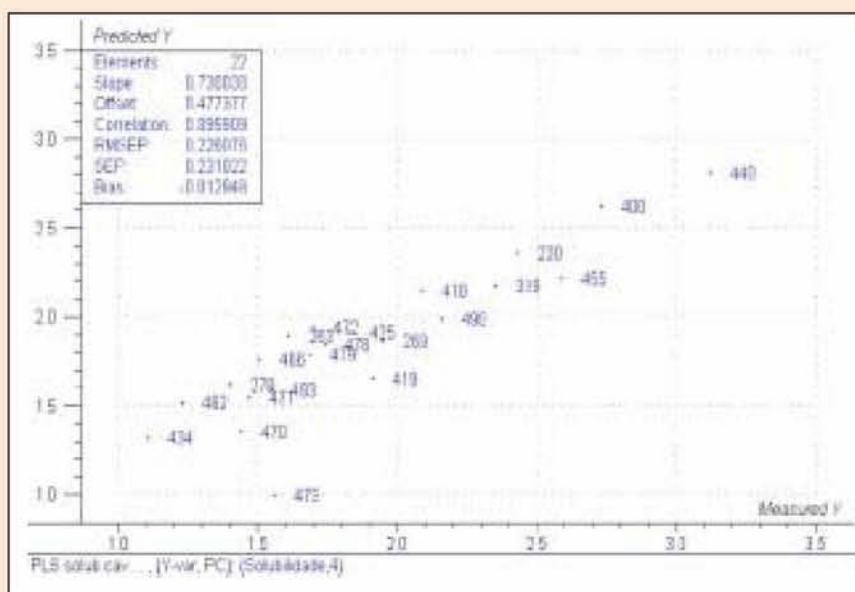


Figure 5: Model generated for alcohol/toluene extractives

lignin and viscosity of Pulp predicted by NIR Spectroscopy. International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp. Viçosa, 2003.

MICHELL, A.J.; SCHIMLECK, L.R. NIR Spectroscopy of woods from Eucalyptus globulus. *Appita* Vol.49 N° 1, 1996.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, N° 2, 198-219, 2003

SHULTS, T.P.; BURNS, D.A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and fourier transform infrared (FTIR). *Tappi Journal*, 1990.

SOUSA, L. C., Caracterização da madeira de tração em árvores de Eucalyptus grandis. Dissertação de Mestrado, UFV 2004, 69p.

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