

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE NA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE

Montelli, Carmella¹

¹Carmella Montelli, Brasil

RESUMO

Na busca por opções mais eficientes e confiáveis para caracterizar de maneira rápida e simples as propriedades da polpa celulósica, destaca-se o uso de técnicas não destrutivas, como a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS). O objetivo deste estudo foi aplicar a técnica NIRS para prever a viscosidade da polpa celulósica, resultante da etapa inicial de deslignificação, que é parte do processo de branqueamento na produção de celulose. A intenção era avaliar a possibilidade de substituir o método de referência (NBR ISO 5351) pelo uso da técnica NIRS. Foram medidas as viscosidades de 132 amostras, das quais 104 foram utilizadas para construir um modelo de calibração multivariável (utilizando o método de mínimos quadrados parciais - PLS) e para realizar a validação cruzada, enquanto as 28 amostras restantes foram usadas para a validação externa. O equipamento NIR, da marca Metrohm, modelo DS2500, foi utilizado para fazer as leituras na faixa de comprimento de onda entre 1000 e 2477 nm. O software escolhido para construir os modelos matemáticos foi o *The Unscrambler*, versão 10. O método de predição da viscosidade apresentou um erro médio relativo de 3% e um erro médio absoluto de 28 dm³/kg, em comparação com os resultados obtidos pelo método de referência. A validação apontou que do conjunto de 28 amostras aproximadamente 53% apresentaram erro absoluto menor ou igual ao critério de aceitação. Para a primeira tentativa de construção dos modelos preditivos, esse resultado é significativo.

Palavras-chave: Viscosidade, NIRS, PLS, espectroscopia no infravermelho próximo, deslignificação.

INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel vem aumentando sua relevância no mercado econômico nacional e internacional a cada ano. Isso se deve principalmente à receita gerada pela alta demanda, aos elevados investimentos em melhoria do processo e ao impacto que ele gera nos outros setores econômicos relacionados, bem como na geração e consumo de energia.

A empresa CMPC conta com 44 plantas industriais espalhadas por oito países. Suas áreas de operação vão além da celulose de fibra curta, proveniente do eucalipto, incluindo também

bioembalagens e papel Tissue (papel de fibra curta usado na fabricação de papel higiênico e guardanapos em geral). No Brasil, a empresa produz cerca de 1,75 milhões de toneladas de celulose/ano, a partir do eucalipto, e 60 mil toneladas de papel/ano.

Devido ao impacto industrial, econômico e ambiental gerado pela fábrica de celulose, é fundamental que o processo de produção de celulose branqueada mantenha-se em constante desenvolvimento de sua qualidade. O monitoramento da qualidade da polpa celulósica produzida é indispensável e, para tanto, é necessário que as análises de rotina para determinação dessa qualidade sejam rápidas, precisas e com menor custo. Os métodos clássicos para análise laboratorial da qualidade da polpa celulósica são demorados, caros e tediosos, tornando-os inviáveis para a alta demanda de análises de controle do processo produtivo. Atualmente, uma técnica que vem apresentando um ótimo desempenho e viabilidade para a realização dessas análises é a espectroscopia no infravermelho próximo (MAZUR, 2012).

A análise por meio da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem sido empregada para a determinação rápida e precisa de propriedades químicas da madeira e das polpas celulósicas. O NIR é uma técnica analítica que correlaciona valores de referência obtidos por meio de métodos químicos de laboratório com espectros NIR da mesma amostra analisada por meio da técnica de reflectância difusa no infravermelho próximo, com comprimento de onda entre 780 e 2500 nm (MAZUR, 2012).

Um dos principais parâmetros para o acompanhamento e controle de qualidade no processo de produção da celulose é a viscosidade. A viscosidade está diretamente relacionada à quantidade de lignina presente na celulose, a qual, por sua vez, influenciará no branqueamento da polpa celulósica e na degradação da fibra celulósica. Quanto menor for a degradação das fibras maior será a viscosidade. E quanto maior for a deslignificação da celulose, mais branqueada estará a celulose. A variação na quantidade de lignina influenciará diretamente na viscosidade final da celulose, e, conseqüentemente, podemos correlacionar a viscosidade com o branqueamento.

A lignina, por ser um composto orgânico, pode ser estudada pelo método NIR. A aplicação dessa técnica espectroscópica

proporciona rapidez na obtenção dos resultados, elimina a utilização de produtos químicos e diminui a produção de resíduos.

MÉTODOS

O objetivo do estudo foi desenvolver uma metodologia utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), por reflexão difusa, para determinar a viscosidade da celulose obtida no processo industrial da empresa CMPC.

A caracterização da amostra de celulose proveniente da etapa de deslignificação, marca o início do processo de branqueamento e valida a técnica NIR para comprovar que é segura e confiável para substituir o método atual de medição da viscosidade.

Na Celulose Brasil, a viscosidade é avaliada em várias etapas do processo produtivo, como digestor, deslignificação, depuração, branqueamento e produto final. Ao longo do processo, a viscosidade é monitorada por meio de analisadores on-line, que são verificados e validados por meio de métodos clássicos executados pelo laboratório.

As soluções de celulose não apresentam um comportamento de viscosidade constante ao variar a tensão de cisalhamento, sendo classificadas como líquidos não newtonianos (SANSIGOLO, 1988). Conforme a norma NBR ISO 5351 para soluções de celulose de alta massa molecular, são considerados parâmetros importantes para a determinação da viscosidade: o solvente, a concentração, a temperatura, o gradiente de velocidade e a distribuição do peso molecular.

1. Método de Referência

O método de referência para a determinação da viscosidade da celulose segue o procedimento da norma NBR ISO 5351. O sistema utilizado é composto por um banho termostático que mantém a temperatura da água a $25 \pm 0,1$ °C. A água é utilizada para ambientar os viscosímetros, garantindo a temperatura adequada para a realização da análise.

O preparo da amostra segue o procedimento de formar uma “bolacha” de celulose, secar por 30 min (temperatura de 105 ± 3 °C), transferir para um dessecador (aguardar ± 20 min), pesar aproximadamente 0,20g da amostra e transferir para um frasco de 50 mL^{-1} . Adicionar ao frasco 25 mL^{-1} de água, agitar por 10 min, adicionar 25 mL^{-1} etilenodiamina cúprica, agitar por 5 min e realizar a leitura no viscosímetro de vidro, e em paralelo realizar a determinação da consistência da amostra.

Determina-se o resultado da viscosidade através das equações a seguir, onde $n_{\text{razão}}$ (n/n_0) é a razão de viscosidade,

h é a constante do viscosímetro em segundos recíprocos, t é o tempo de escoamento da solução em segundos.

$$n_{\text{razão}} = h \times t \quad (1)$$

A partir do resultado de $n_{\text{razão}}$, obtém-se o valor correspondente a $[N]C$ da Tabela de Martin (apresentada na norma NBR ISO 5351, 04/2012). Onde, C é a concentração da polpa na solução de etilenodiamina cúprica, PU é a massa de amostra úmida em gramas, TS é o teor de secos da amostra em por-

centagem, V é o volume total da solução (50 mL) e $[N]C$ é o resultado obtido de acordo com a tabela de Martin (dm^3/kg).

$$C = (PU \times (TS/100)) / V \quad (2)$$

$$\text{Viscosidade intrínseca, } \text{cm}^3\text{g}^{-1} = [N]C / C \quad (3)$$

2. Método Via Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

Para construir o modelo NIR, foram analisadas 104 amostras utilizando o espectrômetro DS2500 da marca Metrohm. As leituras foram realizadas na faixa de infravermelho próximo (NIR), compreendendo 1000 a 2477 nm, por meio de reflexão difusa. O tratamento dos dados foi realizado pelo método PLS utilizando o software The Unscrambler, versão 10.

A etapa de calibração foi executada com o propósito de desenvolver e identificar um modelo que ofereça a representação mais precisa e relevante dos dados espectrais. A matriz (x) corresponde aos dados obtidos por meio do método de referência, b é o vetor de regressão, enquanto a matriz (y) é o vetor utilizado para armazenar as concentrações correspondentes e o é o vetor que representa o erro do modelo. O resultado é uma equação semelhante à Equação (4):

$$y = Xb + e \quad (4)$$

O método PLS é recomendado para conjuntos de dados X nos quais existam variáveis com uma alta probabilidade de correlação. Ele também é apropriado para a determinação de analitos na presença de interferentes, contanto que esses interferentes tenham sido incluídos no conjunto de calibração.

O RMSE (raiz quadrada do erro quadrático médio) desempenha um papel crucial ao avaliar a eficácia do modelo de calibração na previsão da propriedade de interesse, no caso, a viscosidade, em um conjunto de amostras de referência conhecidas. Por outro lado, o coeficiente de determinação (R^2) também é um indicador valioso para avaliar a qualidade do modelo matemático de calibração desenvolvido, com o objetivo de se aproximar o máximo possível de 1.

Após a etapa de calibração, torna-se essencial avaliar a precisão do modelo por meio do processo de validação, no qual se realiza a previsão dos valores de viscosidade das amostras de deslignificação usando o modelo desenvolvido. A validação pode ser conduzida por meio de três abordagens distintas: validação cruzada, validação interna e validação externa. (ARRIEL, 2017).

Validação cruzada: Nesse método, as mesmas amostras utilizadas na construção do modelo de calibração são previstas pelo modelo criado. Erro associado: RMSECV, que é a raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada.

Validação interna: Aqui, o conjunto de amostras é dividido em 2/3 para a etapa de calibração e 1/3 é usado para realizar o teste de validação interna. Essas amostras não foram utilizadas na construção do modelo de calibração. Erro associado: RMSEP, a raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão.

Validação externa: Neste método, amostras que não fazem parte do conjunto de construção do modelo de calibração são

utilizadas. Entretanto, seus valores de referência são conhecidos. Erro associado: RMSEP, a raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão.

Para estabelecer os modelos matemáticos de calibração, validação cruzada e validação interna, a análise foi realizada em um conjunto de 104 amostras. Já para a validação externa, outras 28 amostras foram empregadas posteriormente para testar a capacidade preditiva do modelo.

A determinação do número de variáveis latentes (VL) foi feita a partir da validação cruzada, selecionando o menor valor de erro de validação cruzada (RMSECV). A VL desempenha um papel crucial na avaliação do melhor modelo PLS, visto que um número elevado de VL ajusta o modelo de calibração com maior precisão, porém, pode introduzir ruídos indesejados. Em contraste, um número reduzido de VL pode eliminar ruídos, mas pode não capturar as informações importantes e desejadas.

Os parâmetros utilizados para avaliar os modelos de validação/predição incluem RMSECV, RMSEP e R^2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O histograma de frequência em relação à viscosidade, ilustrado na **Figura 1**, permite visualizar a distribuição dos valores de referência da viscosidade das 104 amostras provenientes da etapa de deslignificação que foram analisadas.

A faixa de viscosidade variou entre 800 e 1100 dm^3/kg , e uma concentração significativa de amostras foi identificada em torno da média, sugerindo a presença de valores redundantes em torno desse ponto central. Para aprimorar a robustez do modelo construído, seria vantajoso obter amostras com viscosidades mais próximas dos extremos (800 e 1100 dm^3/kg), a fim de aprimorar a capacidade preditiva nessas regiões. Após a obtenção das leituras do conjunto de amostras usando a técnica NIR, os espectros de absorção em relação ao comprimento de onda foram gerados, abrangendo tanto a região visível quanto a do infravermelho próximo, como evidenciado na **Figura 2**.

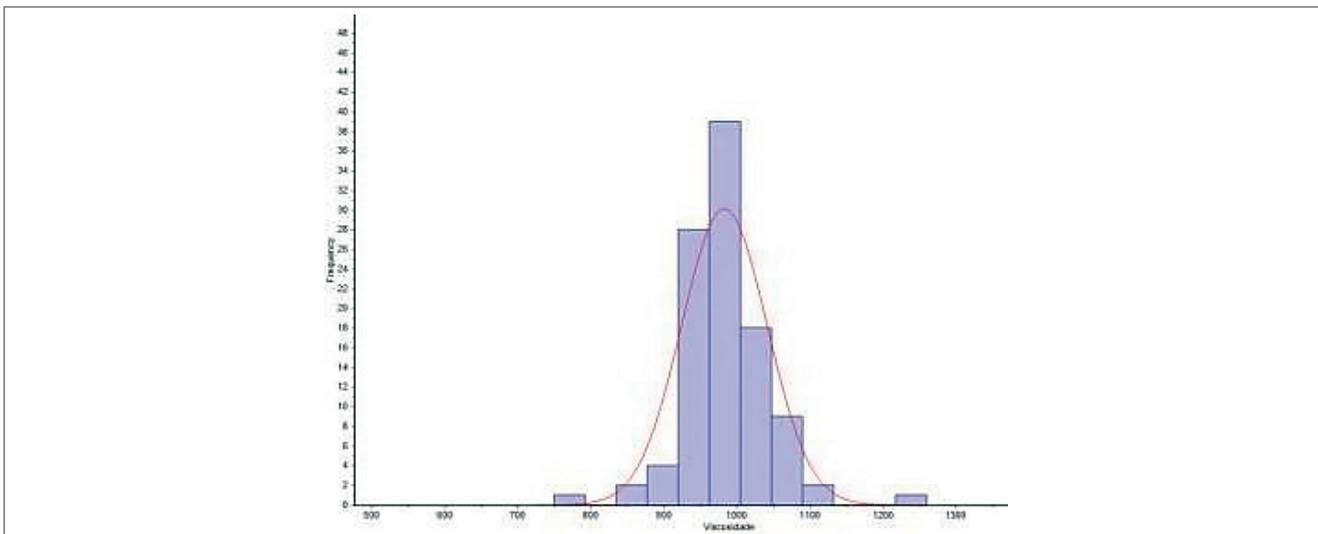


Figura 1. Histograma da distribuição dos valores referência de viscosidade do conjunto de amostras

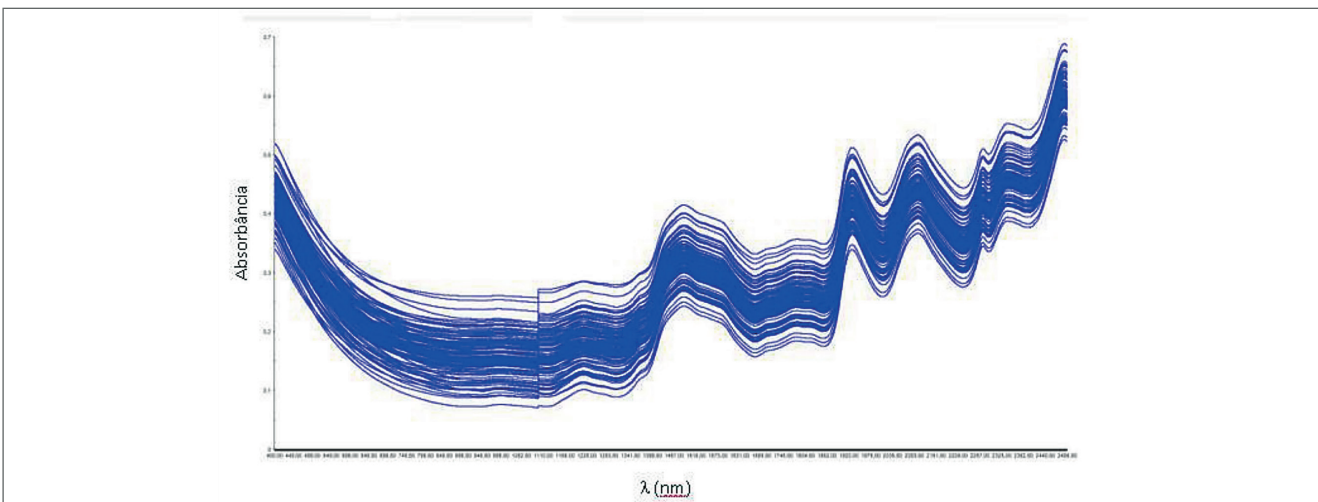


Figura 2. Espectros obtidos a partir da leitura no NIR, na região de 400 a 2498 nm, das amostras de deslignificação sem pré-tratamento

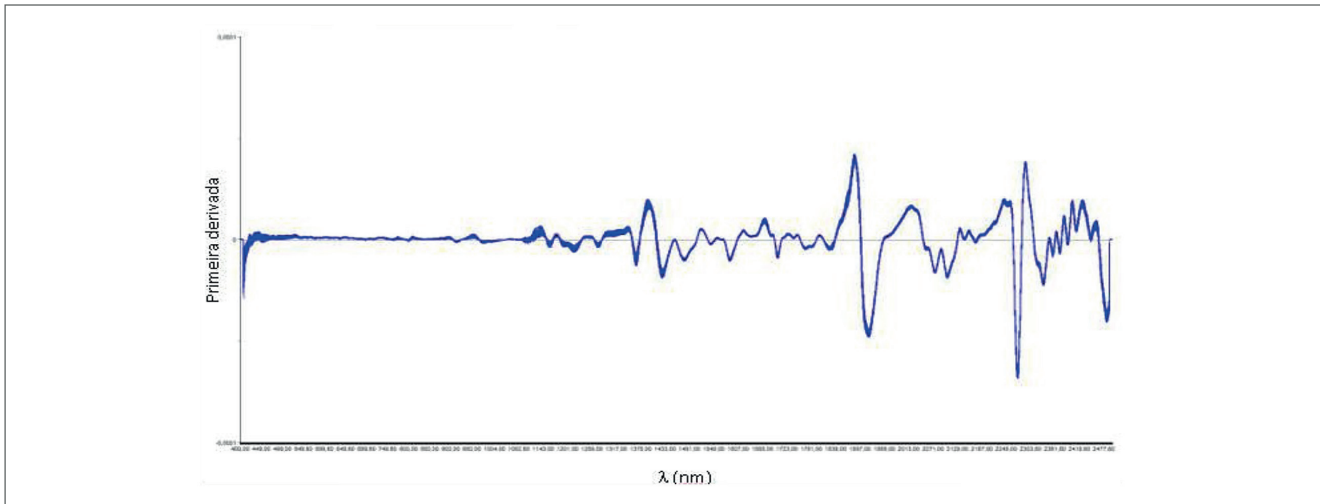


Figura 3. Distribuição dos espectro na matriz derivada aplicado o algoritmo de Savitzki-Golay, com a remoção da faixa de transição do detector VIS-NIR (1000 a 2477 nm)

Para processar os espectros, empregou-se o algoritmo Savitzky-Golay com um polinômio de segundo grau e uma janela de 15 pontos em cada lado. Esse processo teve como objetivo suavizar os dados e aplicar a primeira derivada, enquanto a faixa de transição do detector visível-infravermelho próximo foi removida. O resultado desse procedimento é apresentado no gráfico exibido na **Figura 3**.

Após a etapa de pré-processamento, a análise de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi conduzida, inicialmente, utilizando um conjunto de espectros provenientes das

104 amostras. A **Figura 4** exibe o comportamento dos parâmetros estatísticos nesse contexto.

Diante da dispersão observada e do elevado valor do RMSECV, foi configurado no software para identificar e sugerir a exclusão de 10 pontos atípicos (*outliers*) do modelo. O gráfico de Scores, que ilustra a distribuição desses *outliers*. O processo de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi recalculado, excluindo os *outliers* identificados, e optou-se por utilizar quatro variáveis latentes para a construção do modelo de previsão. O desempenho desse modelo pode ser visualizado na **Figura 5**.

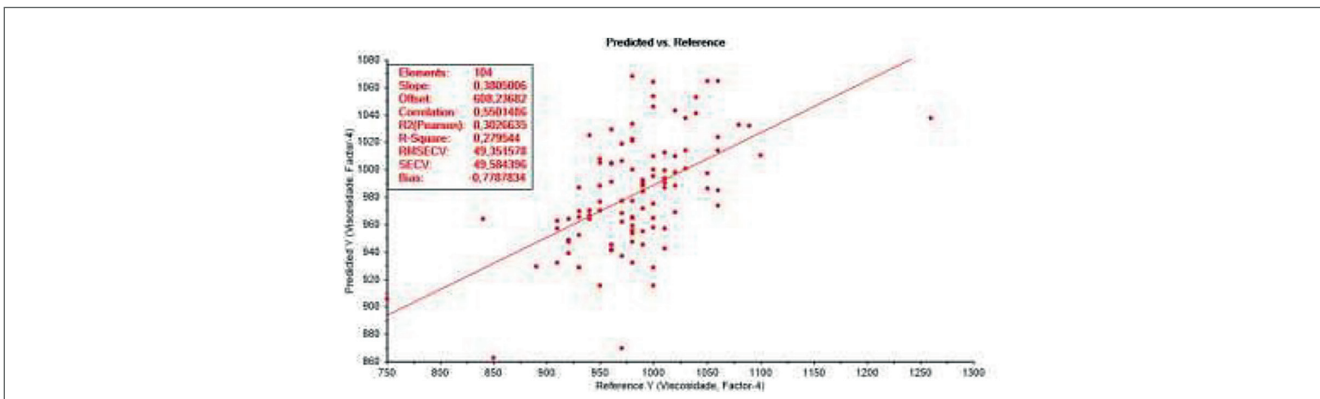


Figura 4. Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada do conjunto de amostras

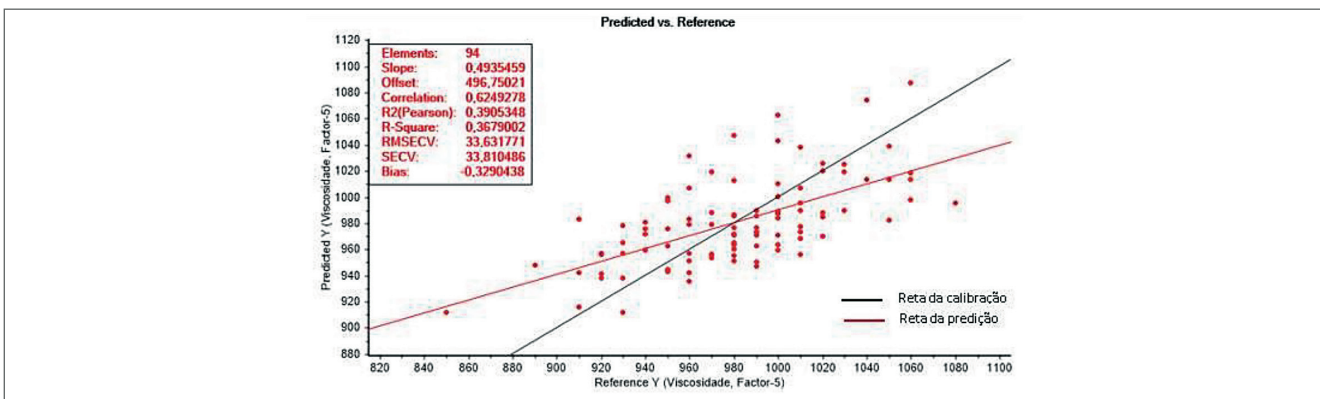


Figura 5. Gráfico predito vs. Referência da validação cruzada da análise PLS após a remoção dos *outliers*

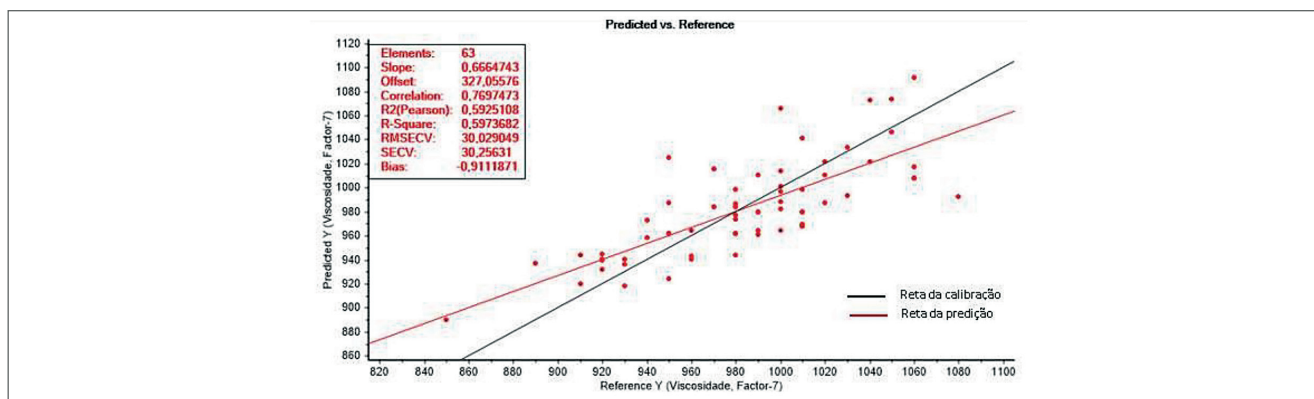


Figura 6. Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada com o conjunto de 63 amostras

O algoritmo de Kennard-Stone foi empregado para selecionar 63 amostras do conjunto total de amostras, destinadas à construção do modelo de calibração, enquanto o restante (31 amostras) foi reservado para a etapa de validação interna. Após essa seleção, o método PLS foi recalculado utilizando as 63 amostras selecionadas, e o resultado é exibido no gráfico de validação cruzada na **Figura 6**.

Posteriormente, procedeu-se à seleção dos coeficientes de regressão por meio da técnica estatística Jackknife, a qual avalia a influência de pontos individuais nos resultados da análise de regressão. Após essa seleção, o método PLS foi recalculado.

Após a elaboração dos modelos, procedeu-se à validação interna utilizando o conjunto restante de 31 amostras que não foram empregadas nem na construção do modelo de calibração nem na validação cruzada.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos parâmetros estatísticos para ambos os modelos obtidos durante a calibração, a validação cruzada e a validação interna. Ambos os modelos utilizaram uma VL igual a 4.

As variações significativas nos erros (RMSEC, RMSECV e RMSEP) não estão em consonância com o desejado, pois a consistência dos erros de validação deveriam se assemelhar à da fase de calibração, demonstrando que o modelo preditivo é replicável.

O número VL é um fator crítico, uma vez que um valor abaixo do ideal resulta na exclusão de variância relevante do modelo, tornando-o subajustado e levando a resultados imprecisos. Por outro lado, um número excessivo de VL inclui variância redundante no modelo, resultando em superajuste. Isso significa que o modelo produzirá previsões precisas somente para o conjunto de dados utilizado em sua construção. Um sinal clássico

de superajuste é quando o RMSEP é consideravelmente maior que o RMSEC, o que foi observado nos resultados obtidos. Essa diferença significativa pode ser atribuída ao fato de que a madeira, sendo um material biológico e heterogêneo, apresenta variações entre diferentes lotes. As novas amostras introduzem novas fontes de variabilidade que não foram consideradas durante a fase de calibração.

Apesar do Modelo II apresentar um R^2 de calibração superior, o Modelo I demonstra uma maior consistência nos resultados de erros e no R^2 quando comparados, o que é o resultado desejável.

a. Variável Latente

O gráfico da **Figura 7** mostra o comportamento da variância explicada dos modelos de calibração e validação cruzada, e os fatores (variável latente) obtidos.

Podemos avaliar pelo gráfico de variância vs. fator, que com o crescimento das retas ocorre ganho de variabilidade nos modelos matemáticos até o fator 4. A partir do fator 4 ocorreu uma estabilização, ou seja, a curva se tornou constante. Por essa razão o fator 4 foi escolhido pois, conseguiu representar a maior variabilidade das amostras, gerando uma previsão mais exata da viscosidade das amostras.

Aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo para predição da viscosidade na etapa de deslignificação do processo produtivo de celulose

b. Validação Externa

Por meio do Modelo I, aplicando a seleção de variáveis por Jackknife, realizou-se a previsão da viscosidade para outras 28 amostras, com o objetivo de validar externamente o modelo. O resultando foi de um RMSEP de 59,23 dm^3/kg e

Tabela 1. Parâmetros encontrados para os modelos preditivos construídos de calibração e validação da viscosidade nas amostras de polpa celulósica na etapa de deslignificação

Modelos*	Calibração			Validação Cruzada			Validação Interna		
	RMSEC	R^2	n° elementos	RMSECV	R^2	n° elementos	RMSEP	R^2	n.° elementos
I	16,54	0,8734	63	22,58	0,7726	63	38,64	-	31
II	11,24	0,9416	63	30,03	0,5974	63	38,24	*	31

*Modelo I: com seleção de variáveis por Jackknife; *Modelo II: sem seleção de variáveis por Jackknife; RMSE: raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração; RMSECV: raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada; RMSEP: raiz quadrada do erro quadrático médio da predição; n.° de elementos: número do conjunto de amostras;

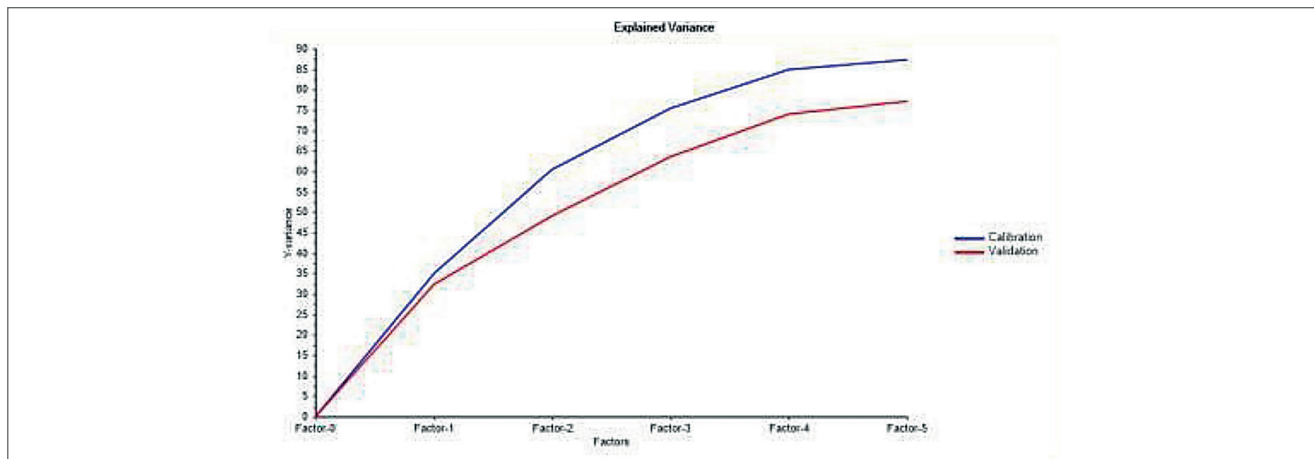


Figura 7. Gráfico comparativo de variância explicada vs. fator dos modelos matemáticos de calibração e validação

um R^2 de 0,2647. Esses valores são bastante discrepantes dos obtidos na fase de calibração, que foram de RMSEC de 16,54 e R^2 de 0,8734, indicando que o modelo sofreu superajuste, tornando-se mais preciso na previsão de conjuntos de dados usados em sua própria construção.

O erro absoluto médio foi de 28 dm^3/kg , enquanto o erro relativo médio foi de 3%. Comparado ao critério de aceitação do laboratório, que é um erro absoluto de 20 dm^3/kg , a previsão não se mostrou satisfatória, apesar do erro relativo ser baixo.

Mas, do conjunto de 28 amostras preditas, 15 apresentaram erro absoluto igual ou inferior a 20 dm^3/kg , aproximadamente 53%, o que atende ao critério de aceitação do laboratório. Para melhorar o desempenho do modelo de previsão, poderia ser considerada a ampliação do conjunto de amostras utilizado na construção dos modelos, visando aumentar a variabilidade das viscosidades e, assim, melhorar a robustez. Além disso, ajustar o número de variáveis latentes e avaliar a seleção delas também poderia contribuir para o aprimoramento do modelo preditivo.

CONCLUSÕES

O estudo apresentou um erro relativo de 3% e um erro absoluto de 28 dm^3/kg na validação externa, o limite aceitável pelo laboratório é de 20 dm^3/kg , para a análise de referência da viscosidade. Apesar do erro absoluto ter ultrapassado o critério de aceitação e

o modelo ter apresentado um superajuste, pela diferença expressiva entre o RMSEP de 38,64 dm^3/kg e o RMSEC de 16,54 dm^3/kg , o Modelo preditivo I demonstrou resultados expressivos. A validação externa apontou que do conjunto de 28 amostras aproximadamente 53% apresentaram erro absoluto menor ou igual ao critério de aceitação. Para a primeira tentativa de construção dos modelos preditivos esse resultado é significativo.

Para aprimorar o modelo preditivo, seria benéfico considerar a expansão do conjunto de amostras para a construção dos modelos, visando aumentar a variabilidade das viscosidades para melhorar a robustez. Além disso, seria relevante reavaliar o número de variáveis latentes selecionadas, por meio de um gráfico comparativo entre o RMSEC vs. RMSECV.

As principais vantagens do método proposto em comparação com o método de referência incluem a redução do tempo de análise, a preservação da amostra, a mínima manipulação, a ausência de resíduos químicos e uma redução no custo da análise.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a empresa CMPC pela oportunidade de desenvolver o projeto, a liderança do laboratório pelo incentivo e apoio, a equipe do laboratório do horto florestal da Barba Negra-RS por disponibilizar o equipamento NIR e aos meus colegas do laboratório, na unidade de Guaíba-RS, pelo trabalho em conjunto. ■

REFERÊNCIAS

ARRIEL, Taiana Guimarães. *Espectroscopia no infravermelho próximo na predição de características da madeira em clones de Eucalyptus*. 2017. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processamento e Utilização da Madeira, Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras (UFL), Lavras-MG, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5351: Pastas celulósicas - Determinação do número de viscosidade limite em solução de etilenodiamina cúprica (CED), Rio de Janeiro: ABNT, 2 ed., 2012.

BALDIN, Talita; TALGATTI, Maiara; SILVEIRA, Amanda Grassmann; SANTOS, Glêison Augusto; SANTOS, Osmarino Pires; VALENTE, Brígida. Modelos NIRS para as características químicas da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cambage. *Caderno de Ciências Agrárias*, Montes Claros, v. 12, n. 9, p. 1-9, 28 ago. 2020. ISSN: 2447-6218. DOI://dx.doi.org/10.35699/2447-6218.2020.19296.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. *Anatomia da madeira*. São Paulo: Nobel, 1991, 157 p.

CASTRO, Heizir F. de. Apostila, Celulose e papel – Processos Químicos Industriais II – Universidade de São Paulo (USP), Escola de Engenharia Lorena, 2009.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *BEN 50 anos*. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/ben-50-anos>. Acesso em: 22 nov. 2022.

MACHADO, Alan Rodrigues Teixeira; SILVA, Adilson Cândido. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vis para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. *Revista Eletrônica Produção & Engenharia*, v. 4, n. 2, 2013. Disponível em: <https://periodicos.ufjf.br/index.php/producaoengenharia>. Acesso em: 04 ago. 2023.

MARIN, Eder Prodossimo. *Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações*. 2013. 73 p. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado/Física). Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociência e Ciências Exatas. 21 de novembro de 2013.

MAZUR, Larize. *Aplicação de metodologia por NIR para determinação de metilxantinas presentes na erva-mate (Ilex paraguariensis)*. 2012. 81 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná – Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. 02 de março de 2012.

MORGANO, Marcelo Antonio [et al.] – Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas v. 28, n. 1, p. 12-17. jan-mar. 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/Lds33DNthGmf9gDZMNYPh6s/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 08 ago. 2023.

NOÇÕES BÁSICAS DA ESPECTROSCOPIA, BRUKER. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-nir-spectrometers/what-is-ft-nir-spectroscopy.html>. Acesso em: 24 jun. 2023.

PEDRAZZI, Cristiane [et al.] - *Química da madeira*. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Centro de Ciências Rurais, Departamento de Ciências Florestais, 2019.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões; RODRIGUEZ, Norberto Mário; MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; PILÓ-VELOSO, Dorila. LIGNINAS: Métodos de obtenção e caracterização química. Departamento de Zootecnia, Universidade Federal Minas Gerais (UFMG). 14 de janeiro de 2004.

SANGSIGOLO, Angelo Cláudio. *Efeitos da viscosidade nas propriedades da polpa de Eucalyptus Saligna*. 1988, 197 p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo (USP) – Ciências Florestais. Piracicaba, 1988.

SANTOS, Ricardo Balleirini dos; GOMIDE, José Lívio; SOUSA, Leonardo Chagas de. *Predição de qualidade da madeira e da polpa celulósica por técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS)*. 2009. v. 33, n. 4, p. 759-767. Monografia (Especialização), Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa-MG, 2009.

SILVA, Raphael Henrique Teixeira da. *Regressão multivariada para determinação de sacarose na presença de cacau usando diferentes instrumentos de espectroscopia NIR*. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Estatística Aplicada e Biometria, Departamento de Estatística, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa-MG, 2019.

VIANA, Livia Cássia; TRUGILHO, Paulo Fernando; HEIN, Paulo Ricardo GHERARDI; Silva, José Reinaldo Moreira; LIMA, José Tarcísio. *Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades químicas e da densidade básica da madeira de Eucalyptus*. Dissertação de doutorado. Universidade Federal do Paraná (UFP), Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 367-376, abr.-jun., 2010.