

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Química Industrial

Carmella Montelli

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

Porto Alegre
2023

Carmella Montelli

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

[subtítulo do trabalho]

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Francisco Paulo dos Santos
Orientador

Porto Alegre
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Montelli, Carmella
Aplicação da espectroscopia no infravermelho
próximo para predição da viscosidade na etapa de
deslignificação do processo produtivo de celulose. /
Carmella Montelli. -- 2023.
50 f.
Orientador: Francisco Paulo dos Santos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. NIR. 2. PLS. 3. VISCOSIDADE. 4. BRANQUEAMENTO DE
CELULOSE . 5. DESLIGNIFICAÇÃO. I. Santos, Francisco
Paulo dos, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

Carmella Montelli

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

[subtítulo do trabalho]

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Francisco Paulo dos Santos
Orientador

Aprovada em: Porto Alegre, 30 de agosto de 2023.

Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marco Flores Ferrão
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr.^a Silma AlbertonCorrêa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DEDICATÓRIA

Dedico este projeto tecnológico aos meus colegas do laboratório e do horto florestal, da companhia de Celulose, familiares, amigos e professores, o meu mais sincero agradecimento por estarem ao meu lado durante toda essa jornada. Que este trabalho possa contribuir de alguma forma para o avanço do nosso campo de estudo. Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela formação de excelência assim como pelo crescimento pessoal, profissional e científico. Aos docentes do Instituto de Química, pelo valioso conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos, por aceitar ser meu orientador, pela paciência ao me ajudar a conduzir este projeto tecnológico, disponibilidade para esclarecer dúvidas, suas sugestões construtivas e pelo incentivo para me manter perseverante.

Aos meus pais, Mara Rosane e João Carlos, por terem priorizado minha educação e em seguida apoiarem e incentivarem minha escolha acadêmica. Muito obrigado por todo amor e dedicação.

À minha coordenação do laboratório, e aos colegas do laboratório do horto florestal que viabilizaram a produção deste projeto tecnológico. Muito obrigado.

Aos meus amigos e familiares por todo auxílio e compreensão da minha ausência. E a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação e desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada.

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 2477,50 nm. O software escolhido para construir os modelos matemáticos foi o The Unscrambler, versão 10. Embora o algoritmo Jackknife tenha sido empregado para aprimorar os modelos, os resultados obtidos ainda apresentaram desempenho insatisfatório. Na validação externa, a previsão da viscosidade apresentou um erro médio relativo de 3% e um erro médio absoluto de 28 dm^3/kg , em comparação com os resultados obtidos pelo método de referência.

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

ABSTRACT

In the search for new options for rapid, simple, and reliable characterization of cellulose pulp properties, non-destructive techniques stand out, such as Near-Infrared Spectroscopy (NIRS). The aim of this study was to apply the NIRS technique to predict the viscosity of cellulose pulp from delignification, the initial stage of bleaching in the cellulose production process, in order to assess the feasibility of replacing the reference method (NBR ISO 5351) with the NIRS technique. The viscosity of 132 samples was determined, with 104 being used for the construction of the multivariate calibration model (Partial Least Squares - PLS method) and cross-validation, and 28 samples used for external validation. The NIR equipment used was the Metrohm brand, model DS2500, and the software used for the construction of the mathematical models was The Unscrambler, version 10. Readings were taken in the range of 1000 to 2477.50 nm. The Jackknife algorithm was employed to improve the models, but they showed low performances. External validation resulted in a relative mean error of 3% and an absolute mean error of 28 dm³/kg in the viscosity prediction when compared to results obtained from the reference method.

Palabras-clave: viscosity ; NIRS, PLS, near-infrared spectroscopy; delignification.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Fontes de celulose.....	16
FIGURA 2: Diferentes formas de representação estrutural da unidade monomérica β -D - anidroglicopiranosose.....	16
FIGURA 3: Esquema estrutural proposto para a lignina do lenho de Eucaliptos Grandis.....	18
FIGURA 4: Ilustração do processo produtivo Kraft aplicado na empresa Celulose Brasil.....	20
FIGURA 5: Espectro eletromagnético do infravermelho.....	24
FIGURA 6: Vidraria utilizada para determinação da viscosidade.....	26
FIGURA 7: Histograma da distribuição dos valores referência de viscosidade do conjunto de amostras.....	30
FIGURA 8: Espectros obtidos a partir da leitura no NIR, na região de 400 a 2498 nm, das amostras de deslignificação sem pré-tratamento.....	31
FIGURA 9: Distribuição dos espectro na matriz derivada aplicado o algoritmo de Savitzki-Golay, com a remoção da faixa de transição do detector VIS-NIR (400 a 2477,50 nm).....	32
FIGURA 10: Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada do conjunto de amostras.....	32
FIGURA 11: Gráfico predito vs. referência da validação cruzada da análise PLS após a remoção dos outliers.....	33
FIGURA 12: Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada com o conjunto de 63 amostras.....	34
FIGURA 13: Gráfico predito vs. referência da validação cruzada com a seleção de variáveis por Jackknife para as 63 amostras.....	34
FIGURA 14: Gráfico do predito vs. referência da validação interna, sem seleção de variáveis por Jackknife.....	35
FIGURA 15: Gráfico do predito vs. referência da validação interna, com seleção de variáveis por Jackknife.....	36
FIGURA 16: Gráfico comparativo de variância explicada vs. fator dos modelos matemáticos de calibração e validação.....	37
FIGURA 17: Histograma do número de amostras vs. erro absoluto do valor predito comparado a referência - validação externa.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CED	Reagente Etilenodiamina Cúprica;
DP	Degree of polymerization;
DL	Deslignificação;
NIRS	Near-Infrared Spectroscopy;
PLS	Método dos mínimos quadrados parciais;
RMSEC	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;
VL	Variável Latente;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 GERAL	14
2.2 ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 EMPRESA CELULOSE BRASIL	14
3.2 COMPOSIÇÃO DA MADEIRA	15
3.3 PROCESSO PRODUTIVO DA CELULOSE BRANQUEADA.....	19
3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DO PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE BRANQUEADA	21
3.4.1 Viscosidade	22
3.5 PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE VISCOSIDADE	23
3.5.1 Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)	23
4 MATERIAIS E MÉTODO	25
4.1 AMOSTRAS	25
4.2 MÉTODO DE REFERÊNCIA.....	26
4.2.1 Análise de viscosidade conforme a NBR ISO 5351	26
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	28
4.4 ANÁLISE DE DADOS.....	28
4.5 VALIDAÇÃO	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 VARIÁVEL LATENTE	37
5.2 VALIDAÇÃO EXTERNA.....	38
5.3 AVALIAÇÃO CRÍTICA DO IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL DA PROPOSTA	40
5.4 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA	42
6 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
APÊNDICES	47
APÊNDICE A: ETIQUETA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ENVIADAS PARA O LABORATÓRIO DO HORTO FLORESTAL	47

APÊNDICE B: FOTO DA “BOLACHA” DE POLPA CELULÓSICA FORMADA NO EQUIPAMENTO FORMADOR DE FOLHA.	47
APÊNDICE C: DISTRIBUIÇÃO DOS ESPECTRO NA MATRIZ DERIVADA APLICADO O ALGORITMO DE SAVITZKI-GOLAY, SEM A REMOÇÃO DA FAIXA DE TRANSIÇÃO DO DETECTOR VIS-NIR (400 A 2477,50 NM).....	48
APÊNDICE D: GRÁFICO DE SCORES APRESENTANDO A SELEÇÃO DOS OUTLIERS, INDICADO PELO SOFTWARE.	48
APÊNDICE E: SELEÇÃO DE 63 AMOSTRAS PARA O MODELO MATEMÁTICO DE CALIBRAÇÃO, PELO MÉTODO DE KENNARD-STONE.....	49
APÊNDICE F: GRÁFICO PREDITO VS. REFERÊNCIA DA VALIDAÇÃO EXTERNA COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS POR JACKKNIFE.	49

1 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. Dessa forma, a indústria de produção de celulose causa um impacto social e ambiental significativo na região em que está inserida. O Brasil manteve-se como o segundo maior produtor mundial de celulose em 2020, atingindo 21,0 milhões de toneladas fabricadas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (EPE, 2022).

Atualmente, o Brasil é referência mundial em produtividade de plantios florestais, devido principalmente às condições climáticas, características do solo, investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação. A produtividade média de eucalipto (celulose de fibra curta) é de 36,8 m³/ha e de pinus (celulose de fibra longa) é de 30,4 m³/ha (EPE, 2022).

A empresa, de nome fantasia Celulose Brasil, é a segunda maior da América Latina em produção de celulose, contando 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 1,9 milhões de toneladas de celulose por ano, a partir do eucalipto, e 60 mil toneladas de papel por ano.

Devido ao impacto industrial e econômico gerado pela fábrica de celulose, é fundamental que o processo de produção de celulose branqueada mantenha-se em constante desenvolvimento de sua qualidade, a fim de acompanhar e, sempre que possível, ultrapassar os produtos concorrentes no mercado mundial. 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 baratas. Os métodos atualmente disponíveis para análise laboratorial da qualidade da polpa celulósica são demorados, caros e tediosos, tornando-os inviáveis para análises de muitas amostras, o que impossibilita um controle "online do processo". 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.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo deste estudo é 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 Celulose Brasil.

2.2 ESPECÍFICOS

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

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMPRESA CELULOSE BRASIL

O grupo ao qual a empresa pertence é o segundo maior produtor da América Latina. Possui 44 plantas industriais em oito países Brasil, Chile, Argentina, Colômbia, Equador, México, Peru e Uruguai. Com mais de 17 mil colaboradores, o grupo atua em três áreas de negócios: celulose de fibra curta, proveniente do eucalipto, bioembalagens e papel Tissue (papel de fibra curta utilizado na fabricação de papel higiênico e guardanapos). Sua rede de comercialização e exportação é diversificada, atendendo aproximadamente 45 países.

A empresa Celulose Brasil, nome fantasia, iniciou suas operações no Brasil em 2009 através da aquisição de uma unidade fundada em 1972. Atualmente é uma referência em qualidade de produtos e desenvolvimento sustentável baseado em recursos totalmente renováveis. A empresa produz celulose de fibra curta proveniente do eucalipto, com uma produção média anual de cerca de 1,9 milhões de toneladas de celulose e 60 mil toneladas de papel.

3.2 COMPOSIÇÃO DA MADEIRA

No Brasil, as duas principais espécies de madeira utilizadas e cultivadas com fins comerciais são as coníferas (como o Pinus) e as folhosas (como o Eucalipto). Na Celulose Brasil, a matéria prima utilizada é a madeira de eucalipto, devido ao seu alto teor de celulose e baixo teor de lignina e extrativos, que não são desejáveis para o processo produtivo de celulose e papel como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química média (%) das madeiras de coníferas (pinus) e folhosas (eucalipto).

Componente químico	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 3	20 ± 4
Extrativos	8 ± 2	5 ± 2

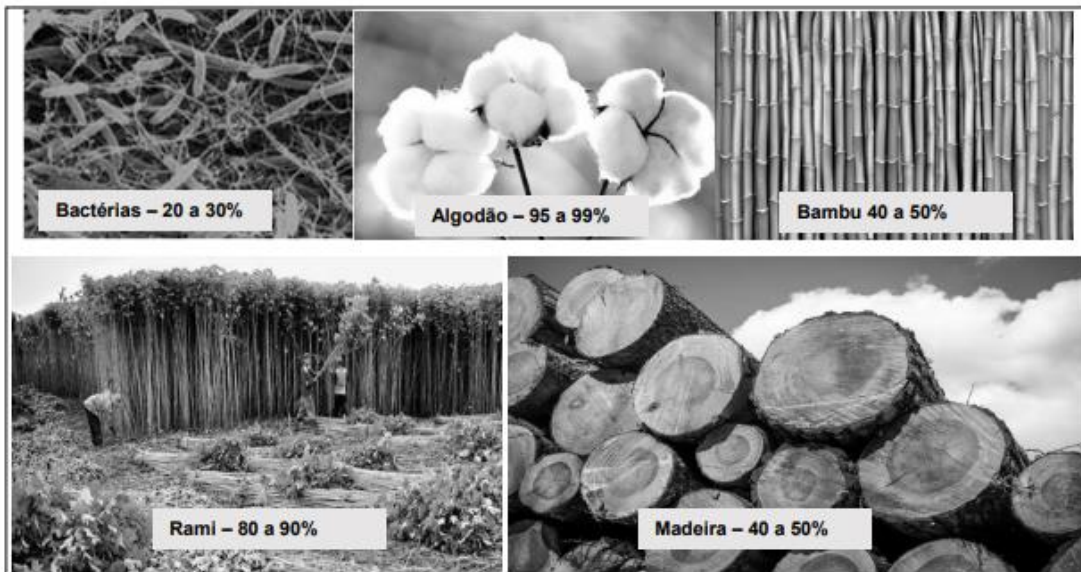
Fonte: Pedrazzi, et al., 2019.

A espécie de madeira folhosa, como o eucalipto, é composta por fibras mais curtas em comparação às coníferas, o que torna adequada para a fabricação de papéis menos resistentes, porém mais refinados. Esses papéis são amplamente utilizados para impressão, escrita e na linha de papéis tissue, que são caracterizados por terem baixa gramatura, alta maciez e excelente capacidade de absorção.

3.2.1 Celulose

A celulose é, de fato, o biopolímero mais abundante na Terra. Existem diversas fontes de celulose, conforme ilustrado na Figura 1. O algodão é considerado a forma mais pura de celulose, com teores que variam de 95% a 99%. No entanto, quando se trata da produção de polpa celulósica, a madeira é a fonte mais amplamente utilizada devido ao seu alto rendimento (Pedrazzi et al., 2019).

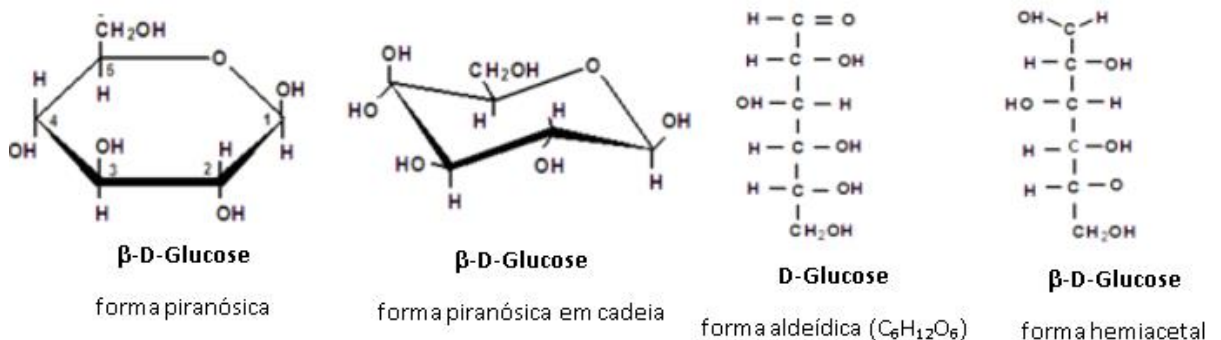
Figura 1: Fontes de celulose.



Fonte: Pedrazzi, et al., 2019.

A estrutura da parede celular da madeira é formada pela organização das moléculas de celulose, que são preenchidas com hemicelulose e "cimentadas" com lignina. Quimicamente, a celulose é composta por uma cadeia linear, sendo constituída pela repetição da mesma unidade monomérica: β -D-anidroglicopirranose, conforme ilustrado na Figura 2.

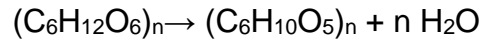
Figura 2: Diferentes formas de representação estrutural da unidade monomérica β - D - anidroglicopirranose.



Fonte: Pedrazzi, et al., 2019.

De forma simplificada, a celulose é uma molécula composta por unidades de glicose (ou glucose) que se unem e perdem uma molécula de água durante o processo

de formação da cadeia. Essa perda de água resulta na formação da estrutura linear da celulose.



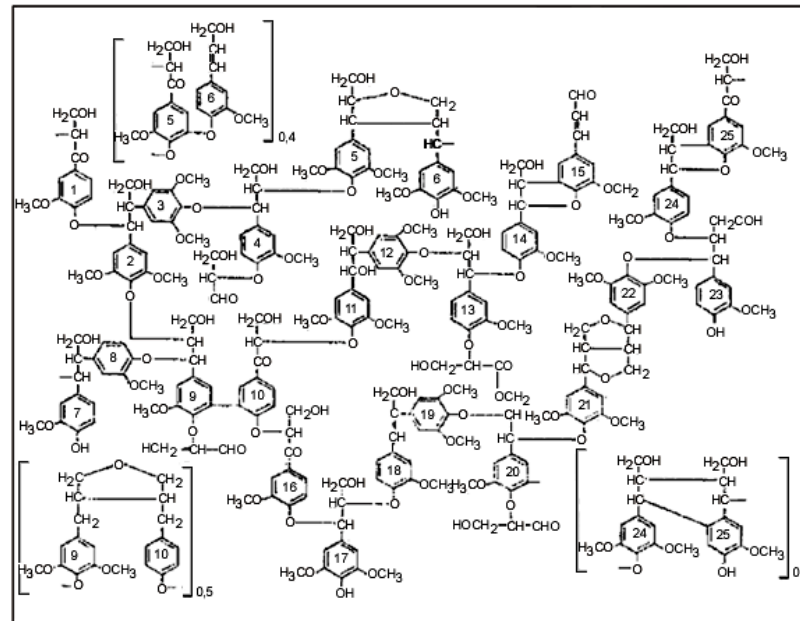
O peso molecular da celulose é de 162,1406 g.mol⁻¹ e o comprimento da cadeia de celulose é determinado pelo grau de polimerização (DP – Degree of polymerization), que representa o número de unidades repetitivas de celulose na cadeia. Em média, o DP da celulose é de cerca de 3000, podendo chegar a 15000 unidades, considerando o produto do peso molecular pela DP (peso molecular x DP).

A hemicelulose possui uma cadeia polimérica mais curta e é formada por um complexo de polissacarídeos. Ela compõe uma parte importante das paredes celulares das plantas, fornecendo flexibilidade e facilitando a adesão entre as células. Diferentemente da celulose, principal componente estrutural das paredes celulares das plantas, fornecendo rigidez e resistência.

3.2.2 Lignina

A lignina é um componente importante da constituição química da parede celular, juntamente com a celulose e a hemicelulose. A lignina representa aproximadamente de 16% a 24% do peso seco do lenho. É um polifenol formado por unidades de fenil-propano (C6-C3) e é considerado um polímero amorfo, ou seja, não possui uma estrutura definida e organizada. A estrutura proposta da lignina pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3: Esquema estrutural proposto para a lignina do lenho de Eucaliptos Grandis.



Fonte: SALIBA, et. al, 2004.

É correto afirmar que as diferentes espécies florestais apresentam proporções distintas de lignina em sua composição, o que pode ser um fator determinante na recomendação do uso da madeira. Na produção de polpa celulósica para fabricação de papel, altos teores de lignina na madeira não são desejáveis, uma vez que isso pode dificultar o processo de branqueamento. A lignina reduz a permeabilidade da água na parede celular, o que torna tanto a digestão da madeira quanto a ação de produtos químicos no processo de branqueamento da celulose mais desafiadores (BURGER; RICHTER, 1991, p. 157).

A Celulose Brasil utiliza uma mistura de diferentes espécies de Eucalyptus, Saligna, Urophylla, Dunnii e Grandis. Na Tabela 2 é possível observar o teor de lignina em cada espécie de madeira de Eucalyptus.

Tabela 2: Teor de lignina nas diferentes espécies de Eucalyptos utilizadas no processo produtivo de celulose na empresa Celulose Brasil.

Tipo de Eucalyptus	Teor de lignina (%)
Saligna	26,08
Urophylla	26,70

Dunnii	29,97
Grandis	25,88

Fonte: Pedrazzi, *et al.*, 2019.

Esses teores de lignina são considerados normais, com exceção da espécie Dunnii, que apresenta um teor elevado de lignina. No processo produtivo da Celulose Brasil, ocorre uma mistura desses tipos de madeira, levando em consideração as proporções de lignina e as características desejáveis do produto. Essa combinação visa alcançar um equilíbrio adequado entre as propriedades da celulose produzida, levando em consideração a lignina e outros fatores relevantes para a qualidade do produto.

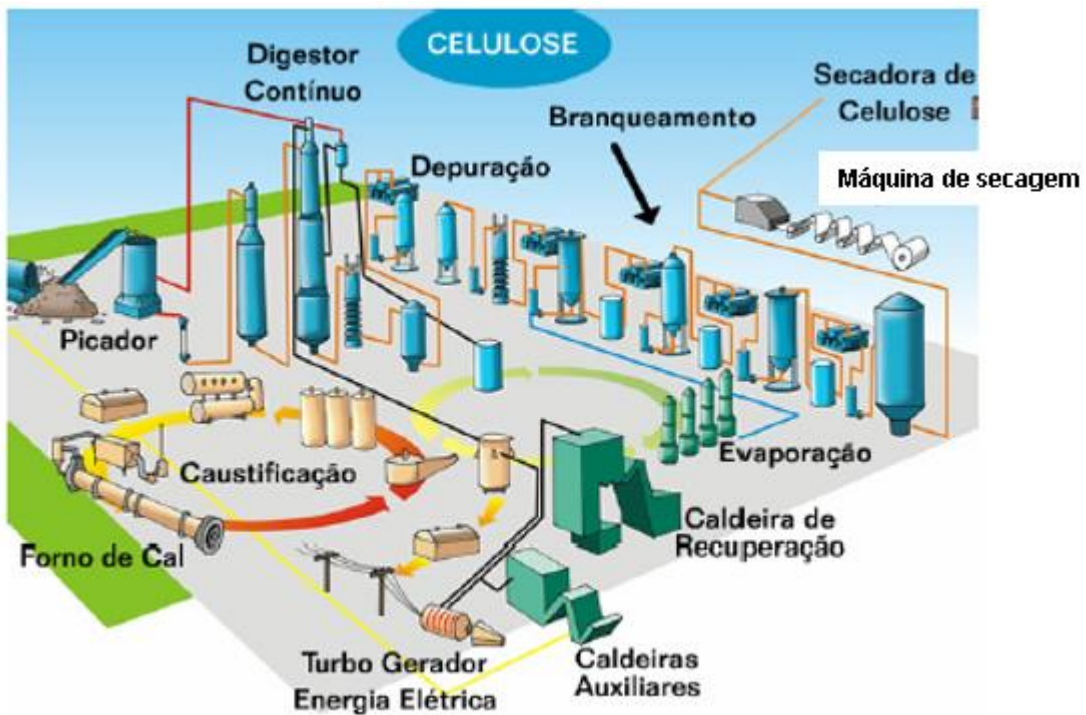
3.3 PROCESSO PRODUTIVO DA CELULOSE BRANQUEADA

A essência do processo produtivo de celulose é a separação da celulose da lignina. A lignina atua como uma espécie de "cimento" que mantém os "tijolos" (a celulose) unidos na estrutura da madeira. A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, portanto, para extraí-la da madeira, é necessário submeter o material fragmentado (serragem ou cavacos) a uma temperatura de aproximadamente 150°C, pressão controlada e combinação com reagentes químicos.

No Brasil, cerca de 81% do processamento da madeira é realizado pelos processos Kraft ou Sulfito, aproximadamente 12% pelo processo Soda e o restante por outros processos (CASTRO, 2009).

A Celulose Brasil utiliza o processo Kraft devido às vantagens que oferece, como a fácil recuperação do licor negro e a produção de polpas com maior resistência mecânica. A Figura 4 ilustra as etapas do processo produtivo da empresa.

Figura 4: Ilustração do processo produtivo Kraft aplicado na empresa Celulose Brasil.



Fonte: CASTRO, 2009.

As etapas do processo produtivo da celulose são as seguintes:

1. **Picador:** A madeira é reduzida a cavacos, com tamanho aproximado de 2,5 cm.
2. **Digestor:** Os cavacos são cozidos em altas temperaturas e pressão, juntamente com produtos químicos, com o objetivo de separar a celulose da lignina.
3. **Depuração:** Nessa etapa, ocorre a separação de materiais estranhos às fibras, como nós de madeira e pequenos palitos. O material aceito é transferido para os filtros lavadores, onde ocorre a lavagem da massa para separar os solúveis das fibras de celulose. A celulose segue para a etapa de branqueamento. O filtrado resultante, conhecido como licor negro, é transferido para o sistema de recuperação. Sua composição básica é de 16% de sólidos, 37,4 g/L de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, 7,4 g/L de Na_2S , 1,6 g/L de Na_2SO_4 e um total de 63,5 g/L de NaOH .
4. **Branqueamento:** Nessa etapa, parte da lignina que ainda está aderente à celulose é removida para clarear a celulose. São realizados processos

químicos conhecidos como deslignificação, utilizando reagentes como dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

5. **Secagem:** A polpa celulósica é introduzida em uma esteira para formar folhas de celulose em um processo contínuo. As folhas passam por uma máquina de secagem, onde é aplicado ar quente para secá-las até atingir uma consistência de aproximadamente 89% de gramas secas. Nessa etapa, a celulose está isolada e pronta para ser comercializada.
6. **Enfardamento:** As folhas de celulose são picadas no tamanho determinado e embaladas em lotes, prontos para a comercialização.

Essa descrição simplificada apresenta o processo de isolamento da celulose da madeira, garantindo que no produto final contenha mínimos resquícios de lignina e outros componentes.

3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DO PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE BRANQUEADA

A viscosidade é um dos principais parâmetros utilizados para controlar a qualidade da polpa celulósica em várias etapas do processo produtivo. Ela está diretamente relacionada à efetividade do processo de branqueamento, atuando como um indicador do teor de lignina e da degradação da fibra celulósica.

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 online, que são verificados e validados por meio de métodos clássicos executados pelo laboratório.

Os laboratórios Controle de Qualidade - turno e Máquina de Secagem da empresa operam 24 horas por dia e são responsáveis pelo controle de qualidade da linha de produção e da folha de celulose (produto final). O procedimento que será descrito no item 4.2 é utilizado como referência para determinar a viscosidade da polpa celulósica em várias etapas do processo produtivo.

A Tabela 3 fornece informações sobre o volume de análises realizadas anualmente pelos laboratórios da empresa Celulose Brasil.

Tabela 3: Volume de análises de viscosidade realizadas anualmente pelos laboratórios da Celulose Brasil.

Laboratórios	n° de amostras diárias	n° vias utilizadas na calibração semestral	n° de análises realizadas anualmente
Controle de Qualidade - turno	10	5	3.660
Máquina de Secagem	24	5	8.770
Total	34	10	12.430

Fonte: Empresa Celulose Brasil.

Quando os resultados fornecidos pelo analisador de viscosidade online são questionados, é solicitado um aumento na frequência de análise pelo laboratório, realizando as análises a cada duas horas. Essa frequência mais alta permite uma monitoração mais precisa e frequente da viscosidade da polpa celulósica ao longo do processo produtivo, garantindo um controle mais efetivo da qualidade do produto.

3.4.1 Viscosidade

A viscosidade de uma solução é uma propriedade física que indica a resistência ao fluxo causada pela interação das moléculas do fluído. Newton foi o primeiro a estudar as propriedades de fluxo de líquidos e postulou que a tensão de cisalhamento (τ) é proporcional a velocidade ou fluxo gradiente (G) e a viscosidade (η).

$$\tau = \eta G \quad (1)$$

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.

3.5 PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE VISCOSIDADE

A empresa Celulose Brasil está buscando um novo método para determinar a viscosidade de forma mais rápida, com menor consumo de reagente e redução na geração de resíduos. Nesse sentido, este trabalho propõe a aplicação de métodos multivariados, como a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), para determinar o parâmetro de viscosidade da celulose.

A literatura científica já tem mostrado que o uso do NIR é uma alternativa promissora, uma vez que essa metodologia tem sido aplicada com sucesso na análise de álcali, testes físicos em folha de papel e análise da composição da madeira (SANTOS; GOMIDE; SOUSA, 2009).

A utilização do NIR como método de determinação da viscosidade da celulose apresenta várias vantagens. É um método não destrutivo, não requer o uso de reagentes, gera menos resíduos e possui um tempo de análise rápido, levando menos de dois minutos. Isso permite tomar decisões durante o processamento, agilizando o controle de qualidade (SANTOS; GOMIDE; SOUSA, 2009).

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A técnica de espectroscopia NIR (infravermelho próximo) abrange a faixa de comprimento de onda de 780 a 2500 nm (Figura 5), é um método não destrutivo que permite a previsão de propriedades químicas, mecânicas e físicas, correlacionando os resultados com valores obtidos por métodos analíticos clássicos. Uma das vantagens dessa técnica é que ela pode analisar vários parâmetros em uma única medição, sem a necessidade de diferentes processos de preparação da amostra (MAZUR, 2012).

Figura 5: Espectro eletromagnético do infravermelho.



Fonte: SILVA, 2019.

A espectroscopia infravermelho baseia-se no fato de que a maioria das moléculas absorve luz em diferentes comprimentos de onda na região do infravermelho do espectro eletromagnético. O espectro NIR registrado consiste em harmônicos e vibrações combinadas de moléculas que contêm grupos CH, NH ou OH. Essa característica faz com que a espectroscopia NIR seja amplamente utilizada para análise de materiais orgânicos nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica. No entanto, é importante ressaltar que a sensibilidade da técnica para constituintes presentes em baixas concentrações é baixa, e a precisão das estimativas por NIR depende da acurácia do método de referência (BALDIN et al., 2020).

O equipamento utilizado na espectroscopia NIR é chamado de espectrômetro. Ele incide radiação infravermelha sobre o material (sólido ou líquido), e os sensores captam e registram a intensidade da energia emitida, produzindo um espectro de absorbância, refletância ou transmitância, dependendo do modo de funcionamento do espectrômetro. As informações contidas no espectro são correlacionadas com os valores obtidos por métodos analíticos tradicionais. Para estabelecer essa correlação, é empregada a técnica de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que é um método de calibração multivariada. Ele relaciona uma matriz de dados X com uma ou mais respostas presentes na matriz Y. Essa associação permite a previsão das propriedades nas amostras analisadas, como, por exemplo, o valor de viscosidade (MACHADO e SILVA, 2013).

O equipamento utilizado na técnica de reflexão difusa aplica um feixe largo quase paralelo de luz sobre a amostra sólida. A luz difusamente refletida é distribuída

na esfera por múltiplas reflexões difusas em sua superfície interna folheada a ouro, "homogeneizando" a luz. A luz penetra além da superfície da amostra, em uma profundidade que depende do tamanho da partícula, comprimento de onda e densidade, permitindo assim a quantificação dos componentes presentes na amostra.

4 MATERIAIS E MÉTODO

Os laboratórios de Controle de Qualidade nos turnos e o Laboratório de Máquina de Secagem não estão equipados com o dispositivo de espectroscopia NIR necessário para realizar os testes. Portanto, foi estabelecida uma parceria com o setor do Horto Florestal da empresa, que dispõe desse equipamento em seu próprio laboratório, a fim de conduzir as análises necessárias.

4.1 AMOSTRAS

A amostra utilizada para o estudo foi da etapa de deslignificação, início do processo de branqueamento da celulose.

Durante o período de sete semanas, as amostras foram analisadas regularmente no laboratório Controle de Qualidade - turno para determinar o valor de referência da viscosidade. Após, as amostras eram cortadas em formato redondo, com um diâmetro exato que se adequasse ao suporte de leitura do equipamento NIR. As amostras eram armazenadas individualmente em sacos plásticos e fechadas com uma etiqueta de identificação, contendo informações específicas sobre a amostra (Apêndice A). Esse processo garantia a correta identificação e preservação das amostras durante o transporte e armazenamento.

Nesse período foram enviadas 104 amostras para a criação do banco de dados. Ao chegar no laboratório do Horto Florestal as mesmas foram ambientadas, em uma sala climatizada à $21 \pm 1^\circ\text{C}$, por 24 horas, e submetidas à leitura no equipamento NIR.

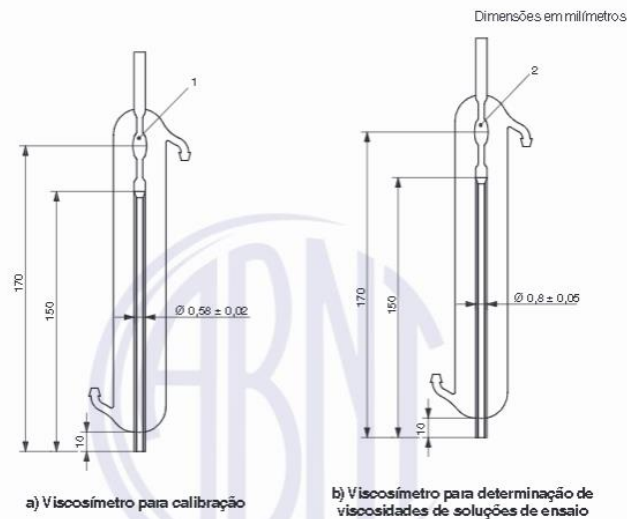
Em seguida enviou-se mais 28 amostras para a validação do modelo preditivo construído.

4.2 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 $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A água é utilizada para ambientar os dois viscosímetros, garantindo a temperatura adequada para a realização da análise. A Figura 6 ilustra os viscosímetros, sendo o da esquerda utilizado para calibração (determinação do fator da solução de celulose em etileno-diamina -CED) e o da direita para a realização da análise.

Figura 6: Vidraria utilizada para determinação da viscosidade.



Fonte: Norma NBR ISO 5351, 04/2012.

4.2.1 Análise de viscosidade conforme a NBR ISO 5351

1. Preparo da amostra: misturar a polpa celulósica em água no equipamento formador de folha para formar uma espécie de “bolacha”, representado no Apêndice A;
2. Secar a amostra de celulose por 30 minutos a uma temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$.
3. Colocar a amostra seca em um dessecador por 10 minutos e em seguida pesar aproximadamente 0,20 g de celulose.
4. Determinar a consistência da celulose (%), utilizando outra parte da folha celulósica, para fins de cálculo.

5. Em um frasco de plástico de 50 mL, dosar 25 mL de água deionizada e adicionar 10 pequenas barras de cobre. Essas barras são utilizadas para dissolver a celulose na água e formar uma solução.
6. Colocar o frasco em uma mesa agitadora e agitar por 10 minutos, cronometrando o tempo.
7. Pipetar 25 mL da solução de CED e colocar para agitar por 5 minutos.
8. Passar a solução formada no viscosímetro de análise e determinar o tempo de escoamento.

Esses passos são importantes para a preparação da solução de celulose e a realização da análise de viscosidade utilizando o viscosímetro.

Determina-se o resultado da viscosidade através das Equações:

$$n_{\text{razão}} = h \times t \quad (2)$$

$n_{\text{razão}}$ (n/n_0) = razão de viscosidade;

h = constante do viscosímetro, em segundos recíprocos;

t = é o tempo de escoamento da solução de ensaio, em segundos.

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).

$$C = \frac{PU \times (TS \div 100)}{V} \quad (3)$$

C = Concentração da polpa na solução de cuproetilenodiamina;

PU = massa de amostra úmida, em g;

TS = teor de secos da amostra, em %;

V = volume total da solução (50 mL).

$$\text{Viscosidade intrínseca, } \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = \frac{[N]C}{C} \quad (4)$$

$[N]C$ = Resultado obtido de acordo com a Tabela de Martin;

C = Concentração da polpa na solução de CED.

Viscosidade é determinada em (dm³/kg).

O reagente CED (celulose em etileno-diamina) é um solvente utilizado para dissolver a celulose de forma rápida e eficiente. Ele possui a vantagem de ter baixa sensibilidade ao oxigênio, o que reduz a ocorrência de oxidação no meio reacional durante o processo de dissolução. Essa característica é importante para preservar a integridade da celulose e garantir resultados mais precisos na determinação da viscosidade.

A calibração do equipamento segue o mesmo procedimento de análise, mas, se substitui a amostra por água deionizada. E, se lê o tempo de escoamento de uma solução de glicerol 65%, seguindo o procedimento conforme descrito na norma NBR ISO 5351, para determinar o fator de correção do equipamento, aplicado no cálculo de determinação da viscosidade das amostras.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

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 2499,50 nm, por meio de reflexão difusa. O tratamento dos dados foi realizado pelo método PLS utilizando o software The Unscrambler, versão 10.

4.4 ANÁLISE DE DADOS

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, enquanto a matriz (y) é o vetor utilizado para armazenar as concentrações correspondentes. O resultado é uma equação semelhante à Equação 5:

$$y = Xb + e \quad (5)$$

b = vetor de regressão;

e = vetor que representa o erro do modelo;

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.

4.5 VALIDAÇÃO

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 desdesignação usando o modelo desenvolvido. A validação pode ser conduzida através 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.

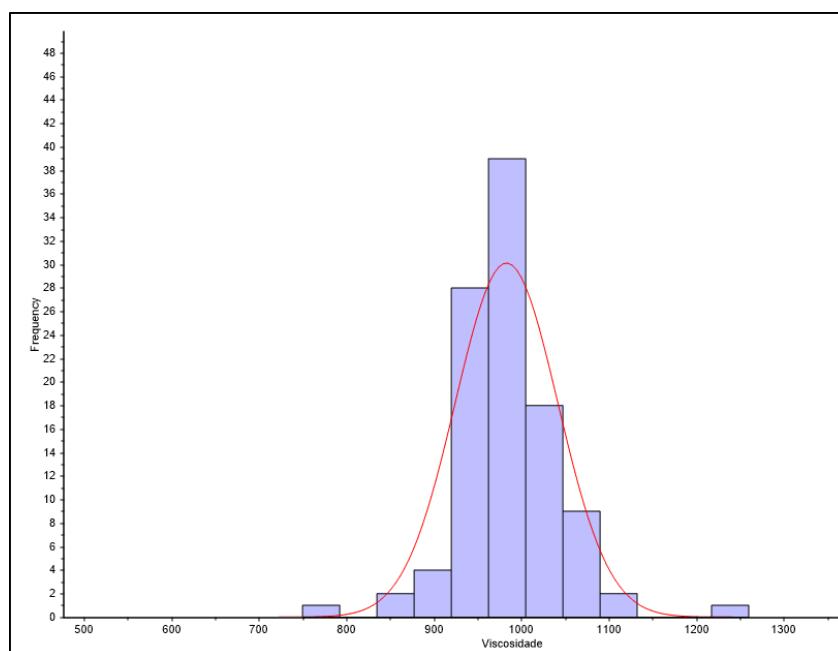
A determinação do número de variáveis latentes (VL) foi feita a partir da validação cruzada, selecionando o menor valor de erro de validação cruzada (RMSECV). A VL desempenha um papel crucial na avaliação do melhor modelo PLS, visto que um número elevado de VL ajusta o modelo de calibração com maior 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 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

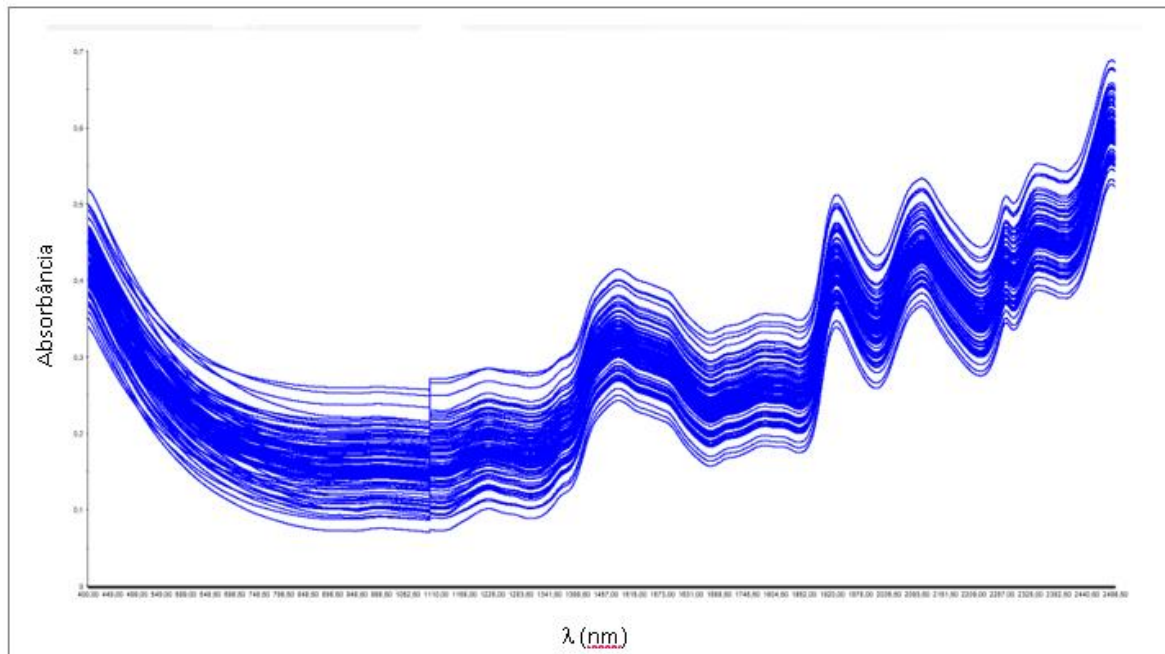
O histograma de frequência em relação à viscosidade, ilustrado na Figura 7, permite visualizar a distribuição dos valores de referência da viscosidade das 104 amostras provenientes da etapa de designificação que foram analisadas.

Figura 7: Histograma da distribuição dos valores referência de viscosidade do conjunto de amostras.



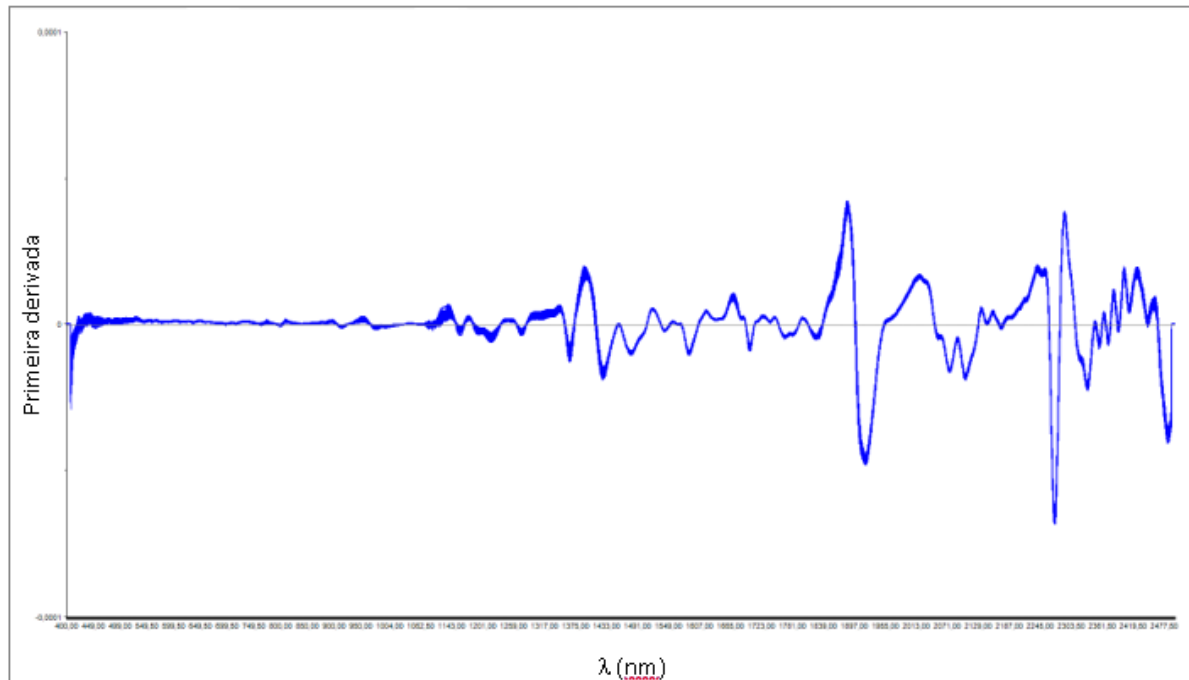
A faixa de viscosidade variou entre 800 e 1100 dm^3/kg , e uma concentração significativa de amostras foi identificada em torno da média, sugerindo a presença de valores bastante redundantes em torno desse ponto central. Para aprimorar a robustez do modelo construído, seria vantajoso obter amostras com 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 8.

Figura 8: Espectros obtidos a partir da leitura no NIR, na região de 400 a 2498 nm, das amostras de deslignificação sem pré-tratamento.



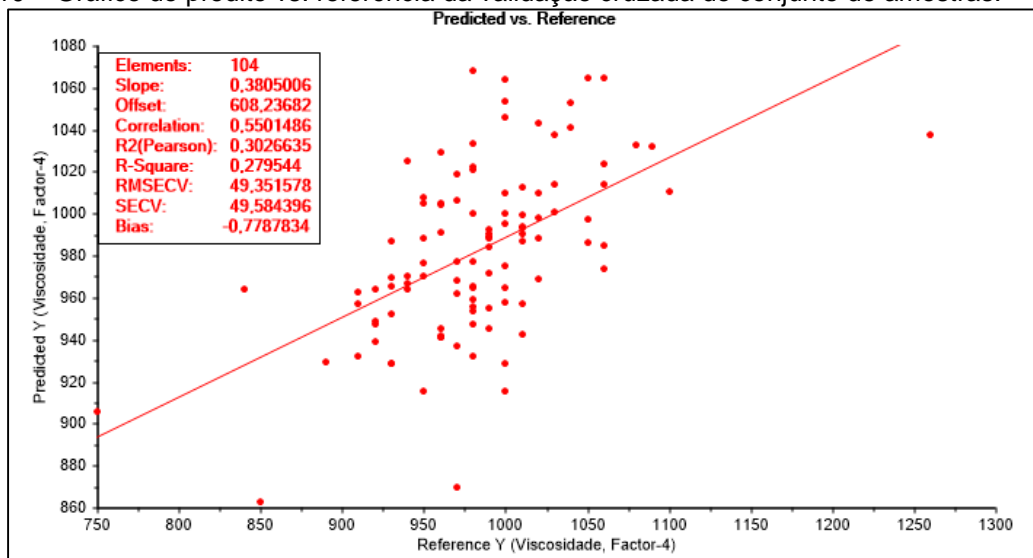
Para processar os espectros, empregou-se o algoritmo Savitzky-Golay com um polinômio de segundo grau e uma janela de 15 pontos em cada lado. Esse processo teve como objetivo suavizar os dados e aplicar a primeira derivada, enquanto a faixa de transição do detector visível-infravermelho próximo foi removida. O resultado desse procedimento é apresentado no gráfico exibido na Figura 9.

Figura 9: Distribuição dos espectro na matriz derivada aplicado o algoritmo de Savitzki-Golay, com a remoção da faixa de transição do detector VIS-NIR (400 a 2477,50 nm).



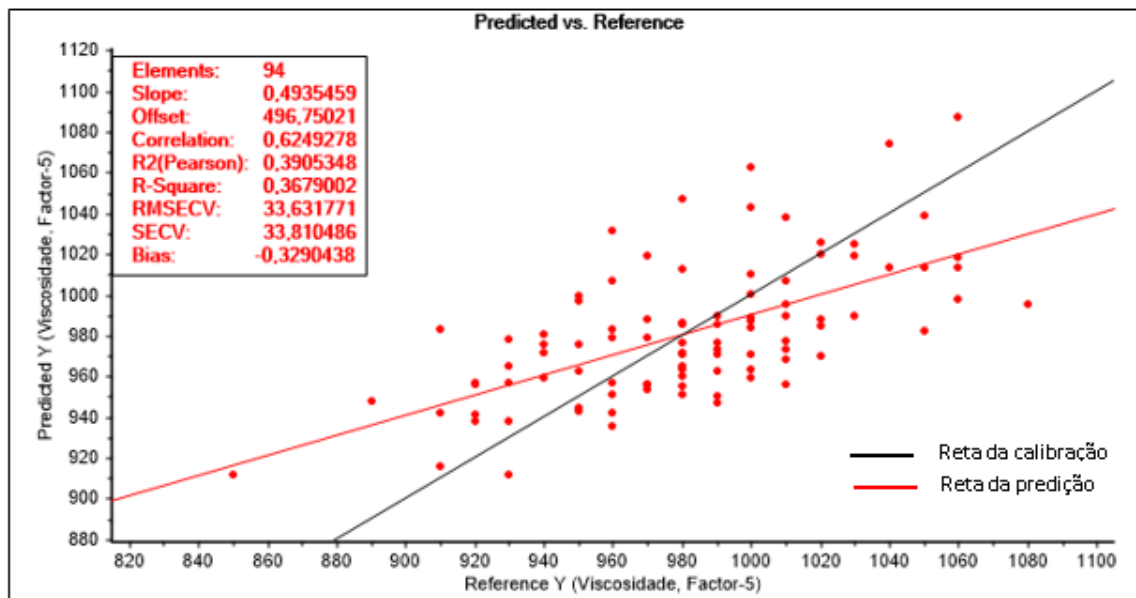
O Apêndice C ilustra o pico de absorção que teria surgido se a faixa de transição do detector visível-infravermelho próximo não fosse eliminada. Esse pico teria o potencial de introduzir erros no modelo matemático de previsão. Após a etapa de pré-processamento, a análise de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi conduzida, inicialmente utilizando um conjunto de espectros provenientes das 104 amostras. A Figura 10 exhibe o comportamento dos parâmetros estatísticos nesse contexto.

Figura 10 – Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada do conjunto de amostras.



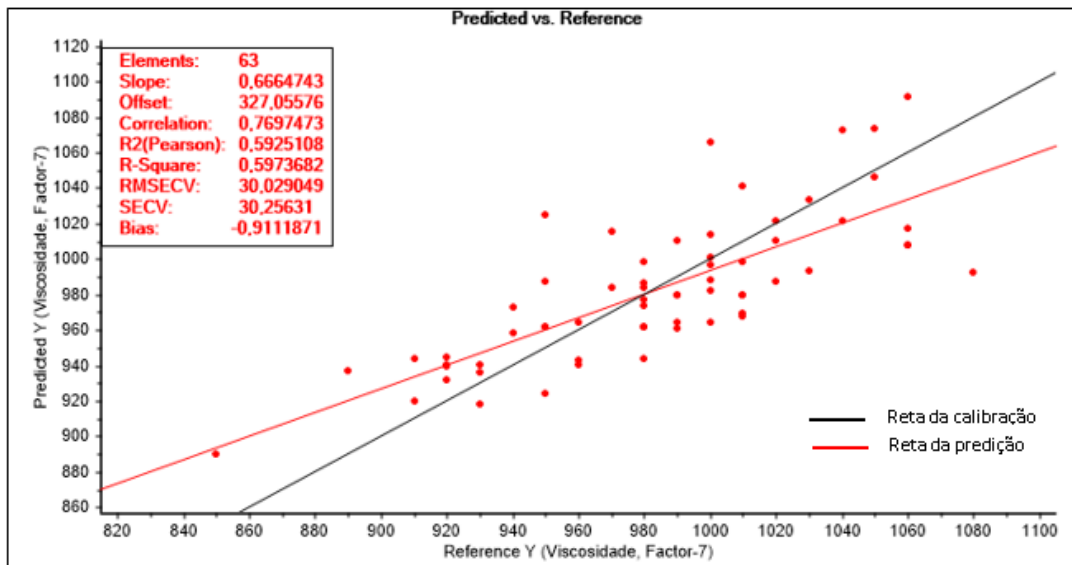
Diante da dispersão observada e do elevado valor do RMSECV, foi configurado no software para identificar e sugerir a exclusão de 10 pontos atípicos (outliers) do modelo. O gráfico de Scores que ilustra a distribuição desses outliers encontra-se no Apêndice D. O processo de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi recalculado, excluindo os outliers identificados, e optou-se por utilizar 4 variáveis latentes para a construção do modelo de previsão. O desempenho desse modelo pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 – Gráfico predito vs. Referência da validação cruzada da análise PLS após a remoção dos outliers.



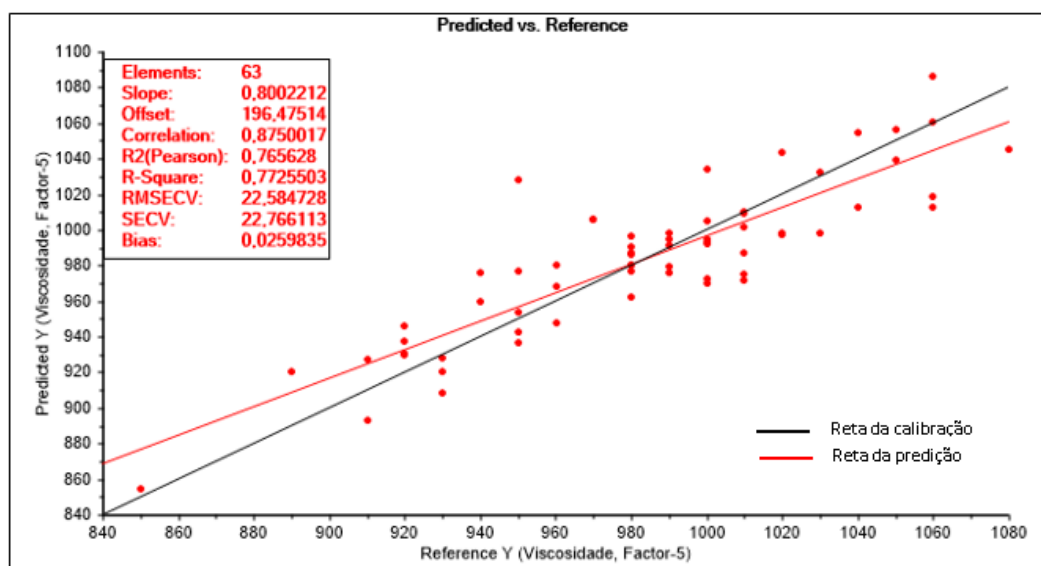
O algoritmo de Kennard-Stone foi empregado para selecionar 63 amostras do conjunto total de amostras, destinadas à construção do modelo de calibração, enquanto o restante (31 amostras) foi reservado para a etapa de validação interna. No Apêndice E, é possível visualizar a distribuição das amostras escolhidas para o modelo de calibração. 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 12.

Figura 12: Gráfico do predito vs. referência da validação cruzada com o conjunto de 63 amostras.



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. O gráfico de validação cruzada, com previsões em relação às referências, após a aplicação da técnica Jackknife para o conjunto de amostras, é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Gráfico predito vs. referência da validação cruzada com a seleção de variáveis por Jackknife para as 63 amostras.



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. Os parâmetros das previsões podem ser observados nas Figuras 14 e 15, nas quais são apresentados os resultados da aplicação do modelo sem a seleção de variáveis por Jackknife e com seleção, respectivamente.

Figura 14 – Gráfico do predito vs. referência da validação interna, sem seleção de variáveis por Jackknife.

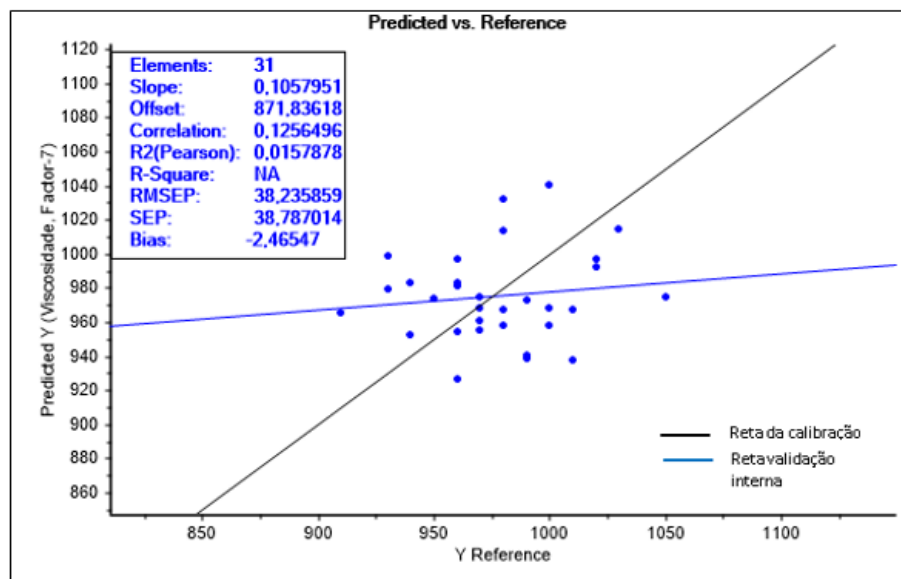
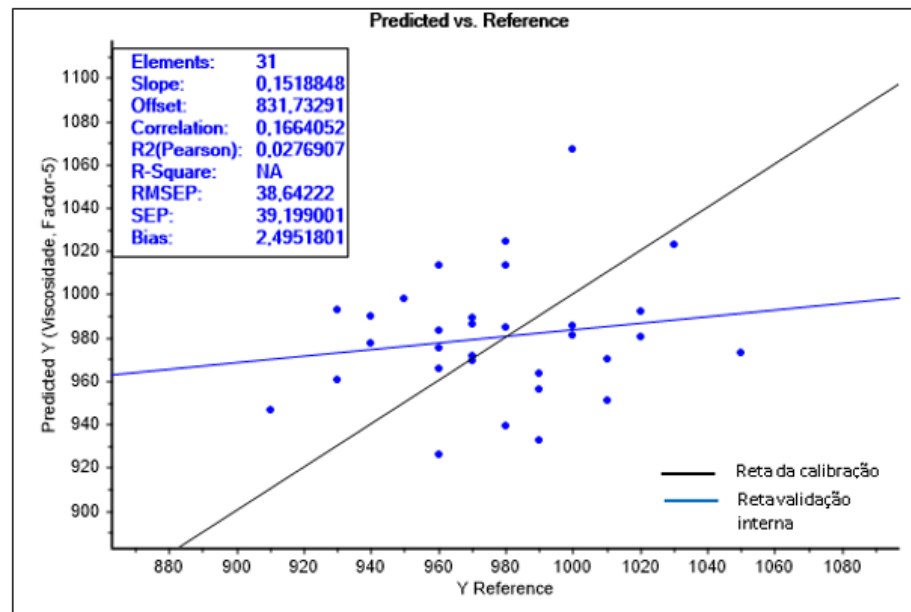


Figura 15 – Gráfico do predito vs. referência da validação interna, com seleção de variáveis por Jackknife.



A Tabela 4 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.

Tabela 4: 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;

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

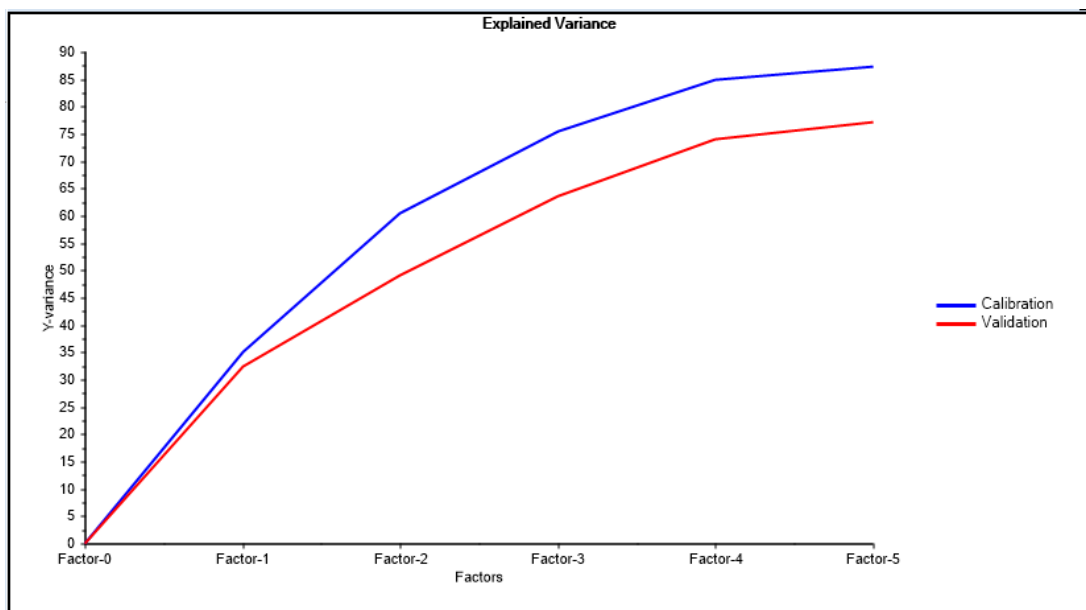
resultados imprecisos. Por outro lado, um número excessivo de VL inclui variância redundante no modelo, resultando em superajuste. Isso significa que o modelo produzirá previsões precisas somente para o conjunto de dados utilizado em sua construção. Um sinal clássico de superajuste é quando o RMSEP é 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.

5.1 VARIÁVEL LATENTE

O gráfico da Figura 16 mostra o comportamento da variância explicada dos modelos de calibração e validação cruzada, e os fatores (variável latente) obtidos.

Figura 16: Gráfico comparativo de variância explicada vs. fator dos modelos matemáticos de calibração e validação.



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.

5.2 VALIDAÇÃO EXTERNA

Através 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. No Apêndice F, é apresentado o gráfico de previsão em relação à referência para a validação externa com seleção de variáveis por Jackknife, resultando em um RMSEP de 59,23 dm³/kg e um R² de 0,2647. Esses valores são bastante discrepantes dos obtidos na fase de calibração, que foram de RMSEC de 16,54 e R² de 0,8734, indicando que o modelo sofreu superajuste, tornando-se mais preciso na previsão de conjuntos de dados usados em sua própria construção.

A Tabela 5 traz uma comparação entre os resultados das 28 amostras, exibindo os valores de erro absoluto e relativo calculados.

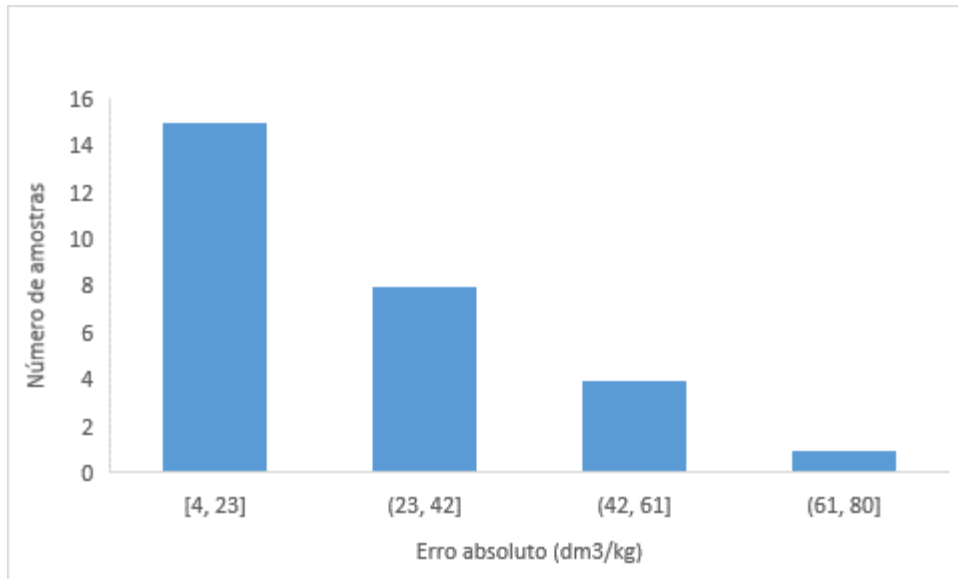
Tabela 5: Resultados preditos de 28 amostras aplicando a validação cruzada com seleção de variáveis Jack-Knife.

Amostras	Predito (dm³/kg)	Referência (dm³/kg)	Erro absoluto (dm³/kg)	Erro relativo (%)
DL113	962,7	970	7	1
DL114	956,4	940	16	2
DL115	976,8	1000	23	2
DL116	965,2	940	25	3
DL117	968,9	950	19	2
DL118	970,8	950	21	2
DL119	949,6	910	40	4
DL120	916,5	960	43	5
DL121	984,4	950	34	4
DL122	959,9	880	80	9
DL123	936,0	930	6	1
DL124	950,6	930	21	2
DL125	951,5	960	9	1
DL126	957,8	900	58	6
DL127	968,7	950	19	2
DL128	961,6	950	12	1
DL129	926,4	910	16	2
DL130	947,0	910	37	4
DL131	934,2	930	4	0
DL132	955,4	940	15	2
DL133	949,9	920	30	3
DL134	906,3	960	54	6
DL135	976,9	920	57	6
DL136	959,5	940	20	2
DL137	963,2	930	33	4
DL138	962,0	1000	38	4
DL139	986,4	960	26	3
DL140	989,6	1010	20	2
Erros médios =			28	3

Erro absoluto = |valor predito – valor referência|; Erro relativo = (Erro absoluto*100)/valor referência.

O erro absoluto médio foi de 28 dm³/kg, enquanto o erro relativo médio foi de 3%. Comparado ao critério de aceitação do laboratório, que é um erro absoluto de 20 dm³/kg, a previsão não se mostrou satisfatória, apesar do erro relativo ser baixo. O histograma apresentado na Figura 17 confirma que o modelo de previsão não é suficientemente eficaz.

Figura 17: Histograma do número de amostras vs. erro absoluto do valor predito comparado a referência - validação externa.



Cerca de 15 das 28 amostras preditas, aproximadamente 53%, apresentaram erro absoluto igual ou inferior a 20 dm³/kg, 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.

5.3 AVALIAÇÃO CRÍTICA DO IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL DA PROPOSTA

Apesar do modelo preditivo criado ainda precisar de aprimoramentos, isso não elimina o fato de que a metodologia NIR continua a ter um impacto econômico e ambiental positivos, como evidenciado nos dados da Tabela 6.

Tabela 6: Levantamento de custos anual para execução das 12.430 análises realizadas nos laboratórios da empresa Celulose Brasil.

Contribuintes	Consumo (anual)	Unidade	Valor da unidade	Valor gasto (anual)
Volume médio gasto de CED em 2021 e 2022	255	L	R\$ 924,45	R\$ 235.734,75
Volume médio gasto de Glicerol em 2021 e 2022	1	L	R\$ 661,00	R\$ 661,00
Mão de obra do laboratorista	6215	Hora	R\$ 11,50	R\$ 71.472,50
Tratamento do efluente*	0,6215	m ³	R\$ 2,25	R\$ 2,25
Valor total gasto				R\$ 307.870,50

*Cada análise gera em média 50 mL de resíduo.

As variáveis de custo englobam a preparação de amostras, a calibração do viscosímetro e o volume de água utilizado para lavar as vidrarias. Além disso, a dependência de um pequeno número de fornecedores de CED é um desafio, especialmente no Brasil, onde o custo desse reagente é significativamente alto, podendo chegar a até R\$ 2.500,00 por litro. A implementação da técnica NIR demandaria um investimento inicial de cerca de R\$ 600.000,00 na aquisição do equipamento. Entretanto, esse investimento seria recuperado em menos de 3 anos, considerando os custos gerados pelo método de referência. A técnica NIR oferece diversas vantagens, como a não necessidade de consumo de reagentes, a utilização de pequenas quantidades de amostras para análise, a eliminação do uso de água para lavagem das vidrarias e uma drástica redução no tempo necessário para os procedimentos laboratoriais (de 30 minutos para aproximadamente 2 minutos). Além disso, a técnica permite o desenvolvimento de modelos para outros parâmetros, como a densidade básica da madeira, teor de cinzas e teor de extrativos, ampliando sua aplicabilidade (BALDIN et al., 2020). As vantagens mencionadas contribuem diretamente para a redução do impacto ambiental, principalmente porque o reagente de etilenodiamina cúprica (CED) é corrosivo, tóxico, nocivo por ingestão ou inalação e inflamável. A técnica NIR gera apenas um resíduo, que é a própria amostra, mas em quantidades reduzidas, o que permite a reutilização em análises subsequentes, minimizando o descarte de polpa celulósica. Isso é particularmente relevante, uma vez que muitas amostras possuem quantidades consideráveis de licor negro,

composto por substâncias prejudiciais ao solo e aos cursos d'água, impactando negativamente a fauna e a flora.

5.4 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA

A substituição do método de referência pela técnica NIR ofereceria uma série de vantagens significativas para a empresa, incluindo:

- **Eficiência:** Enquanto uma análise de referência leva 30 minutos, o NIR possibilitaria a realização de até 15 análises no mesmo período.
- **Agilidade:** A implementação do NIR aceleraria o controle do processo, permitindo respostas mais rápidas e ações imediatas.
- **Redução de Impacto:** Menos análises adicionais nos laboratórios minimizariam as perturbações na rotina, otimizando o uso do tempo.
- **Sustentabilidade:** A redução de resíduos e do impacto ambiental resultante das análises beneficiaria tanto a empresa quanto reduziria o impacto ambiental.
- **Amplitude:** Além da viscosidade, seria possível desenvolver modelos preditivos para uma variedade de outros parâmetros.
- **Simplificação:** A eliminação da etapa de preparo da amostra, como a formação da "bolacha", permitiria a criação de modelos preditivos diretamente com a polpa celulósica.

Redução de Custo: As vantagens mencionadas anteriormente contribuiriam para a redução do custo de aquisição e operação do equipamento NIR.

A adoção de novas tecnologias não apenas melhora o desempenho e a confiabilidade, mas também proporciona maior eficiência energética e contribui para a redução do impacto ambiental. Além disso, a análise de dados é aprimorada, permitindo a coleta, armazenamento e análise de grandes volumes de informações de maneira mais eficiente. Isso resulta em uma tomada de decisão mais embasada, na identificação de oportunidades de crescimento, na antecipação de tendências, na descoberta de padrões e na otimização de processos. Como resultado, a empresa se torna mais competitiva no mercado global.

6 CONCLUSÃO

O estudo apresentou um erro relativo de 3% e um erro absoluto de 28 dm³/kg na validação externa, o limite aceitável pelo laboratório é de 20 dm³/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 dm³/kg e o RMSEC de 16,54 dm³/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 um custo reduzido por amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 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, 2º edição, 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, 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 de novembro de 2022.

MACHADO, Alan Rodrigues Teixeira; SILVA, Adilson Cândido. **Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís 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. 73p. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado -Física). Universidade

Estadual Paulista, 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, 12-17p. 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: 24/06/2023.

PEDRAZZI, Cristiane [et al.] - **Química da madeira** - Universidade Federal de Santa Maria, 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. 14 jan. 2004

SANGSIGOLO, Angelo Cláudio. **Efeitos da viscosidade nas propriedades da polpa de Eucalyptus Saligna**. 1988. 197 p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – Ciências Florestais. Piracicaba. Junho, 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, Viçosa, Minas Gerais, 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, Viçosa, Minas Gerais, 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 – Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Ciência Florestal, Santa Maria, v.20, n.2, p.367-376, abr.-jun., 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A: ETIQUETA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ENVIADAS PARA O LABORATÓRIO DO HORTO FLORESTAL.

<p style="text-align: center;">DL XX Data da coleta Horário de coleta</p>
--

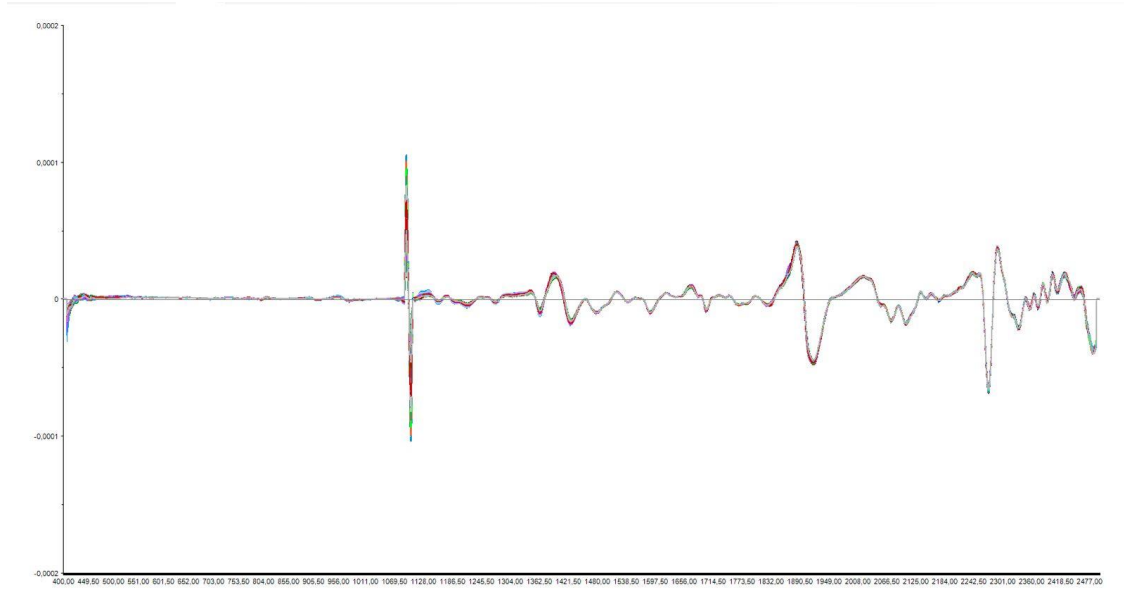
- DL = Designificação;
- XX = número sequencial da amostra.

APÊNDICE B: FOTO DA “BOLACHA” DE POLPA CELULÓSICA FORMADA NO EQUIPAMENTO FORMADOR DE FOLHA.

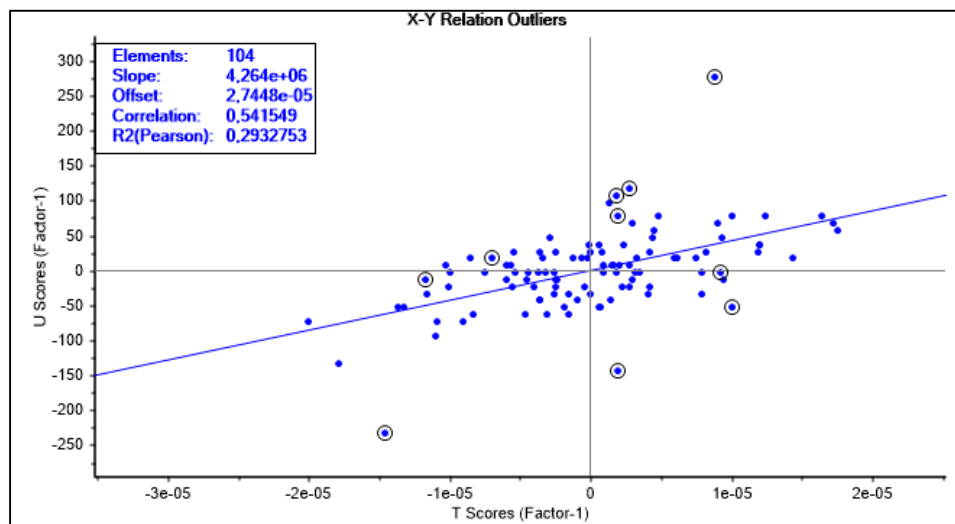


Fonte: Laboratório da empresa Celulose Brasil.

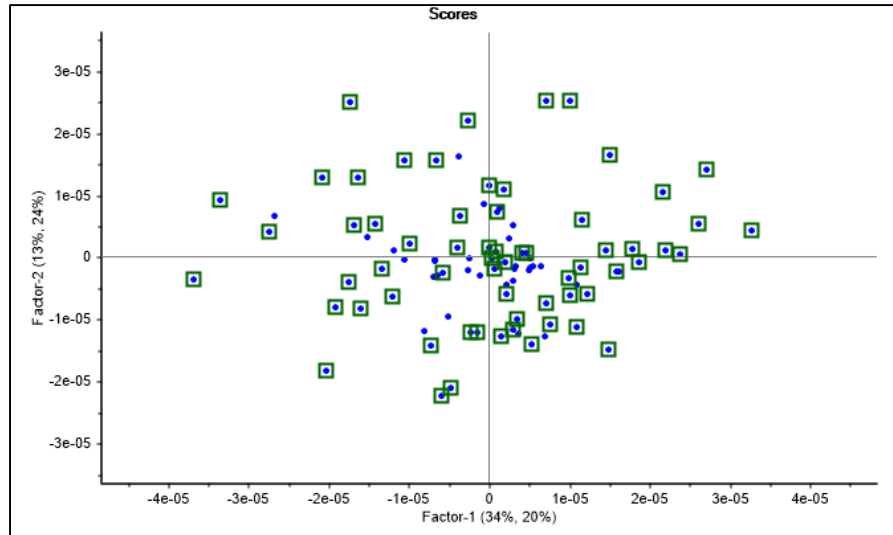
APÊNDICE C: DISTRIBUIÇÃO DOS ESPECTRO NA MATRIZ DERIVADA APLICADO O ALGORITMO DE SAVITZKI-GOLAY, SEM A REMOÇÃO DA FAIXA DE TRANSIÇÃO DO DETECTOR VIS-NIR (400 A 2477,50 NM).



APÊNDICE D: GRÁFICO DE SCORES APRESENTANDO A SELEÇÃO DOS OUTLIERS, INDICADO PELO SOFTWARE.



APÊNDICE E: SELEÇÃO DE 63 AMOSTRAS PARA O MODELO MATEMÁTICO DE CALIBRAÇÃO, PELO MÉTODO DE KENNARD-STONE.



APÊNDICE F: GRÁFICO PREDITO VS. REFERÊNCIA DA VALIDAÇÃO EXTERNA COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS POR JACKKNIFE.

