

## Utilização da NIRS para a determinação de tanino e de umidade diretamente na casca de *Acacia mearnsii* para a indústria de extração

Caren Machado Menezes<sup>1\*</sup>, Luciano Marder<sup>1</sup>, Adilson Ben da Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul – Brasil

\*E-mail: engcaren@hotmail.com

---

### ÁREA

Conhecimento como aliado às novas Tecnologias para otimização de processos

---

### RESUMO

No presente trabalho foram analisados e comparados os modelos de regressão multivariados por mínimos quadrados parciais (PLS), mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) e mínimos quadrados parciais por sinergismo intervalos (siPLS), visando determinar a concentração de tanino e umidade diretamente na casca de *Acacia mearnsii*. Foram coletadas 7 amostras de casca de uma área de reflorestamento da empresa Seta S.A. As NBR's 11131 e 14929 foram utilizadas como métodos de referência para a determinação de taninos e umidade, respectivamente. Os espectros de NIR foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro no infravermelho próximo com esfera de integração, com detector Índio-Galio-Arsênio na faixa de 10.000 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Os modelos de regressão foram desenvolvidos empregando o software Solo 6.5.3 (Eigenvector Research, Inc.) e diferentes estratégias de pré-processamentos foram investigadas em função dos resultados da raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV). Os valores de RMSECV ficaram entre 0,79 - 1,56% para tanino, e para umidade entre 0,71 - 1,48%. Estes resultados comprovam que a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada a métodos multivariados de calibração pode ser aplicada para a determinação direta de tanino e de umidade na casca de *Acacia mearnsii*.

**Palavras-chave:** calibração multivariada, NIR, taninos, umidade, *Acacia mearnsii*.

---

### 1. INTRODUÇÃO

Taninos são complexos polifenólicos de origem vegetal, amplamente utilizados na indústria de curtimento de peles, de adesivo, petrolífera, de borracha, e farmacêutica<sup>1-3</sup>, e as maiores concentrações são encontradas na madeira e na casca de certas folhosas, sendo que a casca da Acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) e a madeira do Quebracho (*Schinopsis balance* Engl.) estão entre as mais importantes fontes de taninos condensados destinados a produção industrial<sup>4,5</sup>.

No Brasil, a casca da Acácia-negra é a mais utilizada na produção de taninos, segundo dados do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística<sup>6</sup> cerca de 158.000 toneladas de cascas foram extraídas no sul do país no ano de 2008.

Segundo Santos et al.<sup>7</sup>, a casca de *Acacia mearnsii* pode apresentar até 28% de taninos (base em peso seco). No entanto, a produtividade de tanino depende de diversos fatores, tais como: características genéticas da planta, características climáticas e pedológicas, das técnicas silviculturais e de manejo utilizados nos povoamentos<sup>8</sup>. A interação entre estes fatores determina uma significativa variação de concentração de taninos na casca adquirida pela indústria<sup>9-11</sup>.

Apesar disto, o mercado da casca da *Acacia-mearnsii* é baseado, unicamente, na massa deste material e não na sua concentração de taninos. Isto é justificado, pelo setor industrial, em função da morosidade do método para determinação do teor dos constituintes taninos descrito na NBR 11131<sup>4</sup>, cujo procedimento pode consumir até 20 horas por determinação, impedindo sua aplicação em procedimentos rotineiros de controle de qualidade, especialmente para um grande volume de amostras.

Por este motivo, diferentes estudos têm sido conduzidos para o desenvolvimento de metodologias analíticas alternativas. Lopes et al.<sup>13</sup> aplicaram cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase reversa para determinação de flavan-3-óis presentes em extrato semi purificado das cascas de três espécies de *Stryphnodendron*, obtendo limites de detecção inferiores a 0,17 µg/mL e coeficiente de variação inferior a 5%. Prasad<sup>14</sup> aplicou a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e regressão linear múltipla para a determinação de taninos e fenóis totais em amostras secas e moídas de *Leucaena mimosina* e acácia sp. Utilizando os valores de reflectância medidos em apenas quatro comprimentos de onda (2152, 2178, 2183 e 2295 nm), os resultados obtidos para tanino em amostras de casca de acácia sp. apresentaram erro padrão de 1,12% e coeficiente de correlação de 0,9632. Derkyi et. al.<sup>15</sup>, também utilizaram NIRS e métodos multivariados de calibração para a análise de cascas de *Pinus (Pinus Caribaea Bark)* secas e trituradas. Os autores obtiveram coeficientes de determinação ( $r^2$ ) de 0,91 e 0,96, e erros (RMSECV - *Root-Mean-Square Error of Cross-Validation*) de 0,72 e 0,23 na determinação de extraíveis e polifenóis, respectivamente.

No entanto, esses estudos não investigaram a determinação da concentração de tanino e de umidade diretamente na casca da árvore, sendo este o propósito desta pesquisa: utilizar o NIRS associado a métodos de calibração multivariada para a determinação direta de taninos e de umidade em casca de *Acacia mearnsii*.

Diferentes autores<sup>16-19</sup> relatam que a combinação dessas ferramentas resulta em metodologias analíticas que se caracterizam por serem não destrutivas, rápidas, de menor consumo de reagente e geração de resíduos, constituindo uma alternativa eficiente para a análise de rotina em laboratório de controle de qualidade industrial, fundamental para o controle do processo.

## 2. METODOLOGIA

As amostras foram coletadas em uma área de reflorestamento no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. A casca foi extraída no DAP (diâmetro na altura do peito) da árvore, em 7 exemplares de diferentes idades (3-9 anos), e em uma única campanha de coleta. Estas amostras (250 g) foram armazenadas em sacos de plástico e transferidas para o laboratório (até 48 horas) para a aquisição de espectros de infravermelho, e determinação de tanino e de umidade.

As cascas de *Acacia mearnsii* foram divididas em 2 subamostras (Figura 1), cada uma contendo aproximadamente 15 cm<sup>2</sup> de área. Os espectros de infravermelho foram adquiridos em triplicata, na

parte interna da casca de cada uma das subamostras em um raio de 5 cm. Assim, foram obtidos 42 espectros de infravermelho ( $4000-10000\text{ cm}^{-1}$ ) a partir de 7 amostras de casca, as quais foram identificadas como AM3-A1, AM3-A2, A3-AM3, AM3-B1, B2-AM3, AM3-B3 até AM9-A1,-A2 AM9, AM9-A3, AM9-B1, AM9-B2, B3-AM9.



**Figura 1:** Preparação das subamostras de casca de *Acacia mearnsii*.

## 2.2 Aquisição dos espectros no infravermelho próximo e determinação de tanino e umidade

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro no infravermelho próximo com esfera de integração PERKIN ELMER, modelo Spectrum 400 com detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs), na faixa de  $10.000\text{ a }4.000\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $16\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras. As determinações foram realizadas a partir do acessório NIRA contendo a esfera de integração (acoplado ao espectrômetro).

Para a determinação de taninos e umidade na casca de *Acacia mearnsii* foram utilizadas as metodologias descritas nas NBR 11131<sup>12</sup> e NBR 14929<sup>20</sup>, respectivamente.

## 2.3 Modelagem dos dados

Os espectros de infravermelho de cada amostra constituíram a matriz de dados X e os valores da concentração de tanino e de umidade correspondentes a matriz Y dos dados, as matrizes de dados foram transferidas para o software Solo 6.5.3 (*Eigenvector Research, Inc.*), ambiente no qual foram desenvolvidos os modelos multivariados de análise de dados (PCA) e de calibração (PLS, iPLS e siPLS). O número de variáveis latentes (LVs) utilizados foi escolhido com base no menor valor obtido para RMSECV (*Root-Mean-Square Error of Cross-Validation*). Para os modelos de PLS foi utilizado todo o intervalo do espectro de infravermelho (full-spectrum). Os modelos de iPLS (*Interval Partial Least Squares*) foram desenvolvidos dividindo o espectro de infravermelho em 2, 3, 4, 8, 16 e 32 intervalos e, a partir dos resultados obtidos no iPLS, foram construídos modelos siPLS. Os modelos em siPLS foram desenvolvidos no modo automático do software, expressando a melhor combinação de intervalos para confecção dos modelos de calibração.

Com objetivo de eliminar informações não relevantes dos espectros e tornar a matriz de dados melhor condicionada à análise, diferentes técnicas de pré-tratamento dos espectros foram utilizadas, e avaliadas em função dos resultados de RMSECV. Da mesma forma, o número de variáveis latentes (LVs) utilizados nos modelos foi determinado com base no menor valor obtido para RMSECV<sup>21-26</sup>.

Para a comparação dos resultados finais obtidos pela metodologia desenvolvida neste estudo e às de referência utilizou-se a prova estatística não paramétrica de Wilcoxon, no Software Paleontological

Statistics - PAST versão 1.91<sup>27</sup>, onde foram pareados os resultados do método de referência com os obtidos na metodologia proposta.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A concentração de taninos nas amostras coletadas na área de reflorestamento variou entre  $7,9 \pm 0,2\%$  e  $20,9 \pm 0,4\%$  (m/m, base em peso úmido). Já os resultados de umidade indicaram uma variação menor, entre  $55,3\%$  e  $62,8\%$  (m/m, base em peso úmido), como pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados obtidos na determinação de taninos (NBR 11131) e umidade (NBR 14929) nas 7 amostras de casca de *Acacia mearnsii* coletadas na área de reflorestamento.

Amostra	Idade da floresta (anos)	Tanino (% m/m)				Umidade (% m/m)			
		Média	DP	DPR (%)	n	Média	DP	DPR (%)	n
Am3	3	7,9	0,2	2,1	2	62,0	-	-	1
Am4	4	11,7	0,4	3,1	2	62,8	-	-	1
Am5	5	11,5	-	-	1	58,3	-	-	1
Am6	6	15,6	-	-	1	56,2	-	-	1
Am7	7	15,1	-	-	1	57,0	-	-	1
Am8	8	20,9	0,4	1,9	2	55,3	-	-	1
Am9	9	17,4	-	-	1	56,4	-	-	1

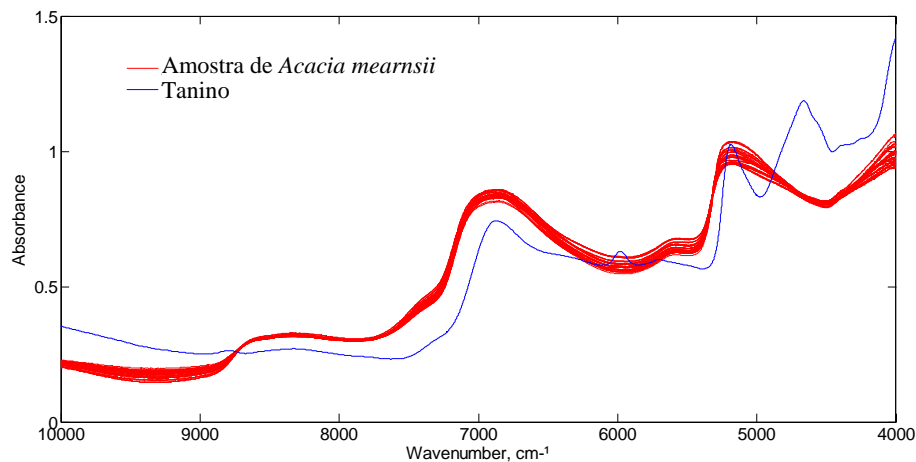
Onde: DP = desvio-padrão, DPR = desvio-padrão relativo, n = número de replicatas.

#### 3.1 Espectros de infravermelho próximo das amostras de *Acacia mearnsii*

A Figura 2 apresenta o perfil dos espectros de NIR das amostras *in natura*. A fim de auxiliar na interpretação, foi incluído ainda um espectro do tanino natural em pó, não sulfitado, com 75% de pureza e 6% de umidade, fornecido pela indústria Seta S/A - Extrativa de Tanino de Acácia. Nos espectros foram aplicados os pré-processamentos por normalização (inf-Norm, máximo = 1) e MSC (Correção de Espalhamento Multiplicativo) para a correção de não linearidades e deslocamento na linha de base.

A alta intensidade da absorção das ligações de O-H da água é evidente, nas regiões entre  $6250 - 7250 \text{ cm}^{-1}$  e  $4750 - 5400 \text{ cm}^{-1}$ <sup>28</sup>. No entanto, segundo Bakeev<sup>29</sup>, estas mesmas regiões são importantes para caracterizar álcoois e ácidos orgânicos, aos quais contém o grupo funcional O-H, que é o segundo principal grupo (depois do C-H) no espectro de NIR. Segundo Holler et al.<sup>30</sup> a banda em  $7100 \text{ cm}^{-1}$  é frequentemente utilizada na quantificação de fenóis.

As bandas que ocorrem na região entre  $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$  resultam de combinações de vibrações fundamentais na região de impressão digital do NIR com vibrações de estiramento C-H<sup>31</sup>. Para fenóis, bandas de combinação de vibrações do estiramento C-H e deformação de C-H ocorrem em  $4648, 4550, 4300$  e  $4046 \text{ cm}^{-1}$ <sup>32</sup>. Além disto, bandas de absorção dos modos de vibração de O-H, de caráter menos polar do que as ligações de água, como em moléculas de tanino, podem estar presentes entre  $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>7</sup>. Segundo os mesmos autores, esta região possui caráter informativo e baixo nível de ruído, sendo que Derkyi et al.<sup>15</sup> e Prasad<sup>14</sup> utilizaram esta região na determinação de tanino para amostras secas.



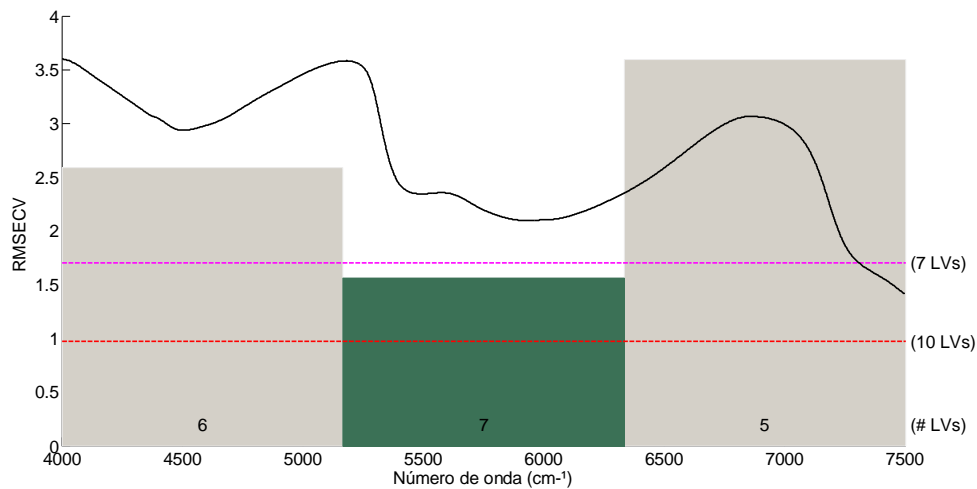
**Figura 2.** Perfil dos espectros de NIR obtidos nas amostras de casca de *Acacia mearnsii* coletadas na área de reflorestamento, após pré-processamentos.

### 3.2 Calibração multivariada

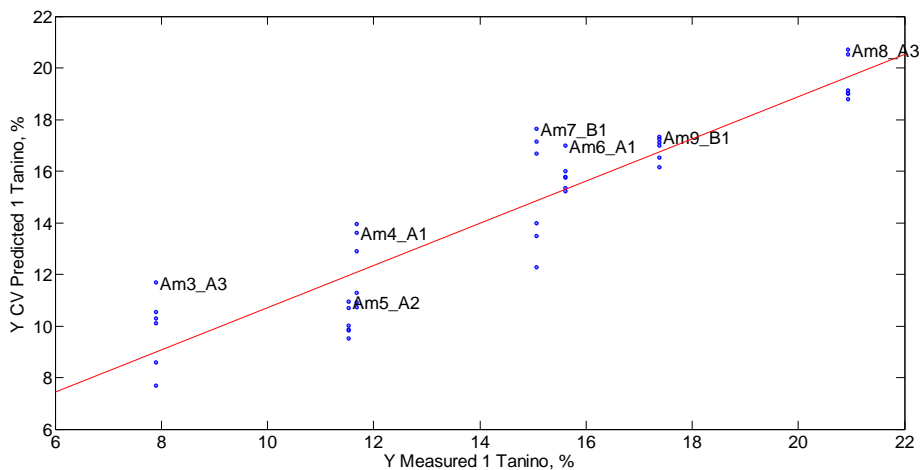
Nos resultados dos modelos referentes a concentração de tanino observou-se que a calibração por PLS empregando a sequência de pré-processamento dos espectros por normalização (inf-Norm, máximo = 1) seguido de MSC (Correção de Espalhamento Multiplicativo) e autoescalado (Auto) apresentou os menores erros de validação (RMSECV = 0,97%). Assim, esta estratégia de pré-processamento foi aplicada nos estudos de iPLS e siPLs.

O modelo de calibração por iPLS em que o espectro foi dividido em três subintervalos (iPLS3), selecionou a região entre 6333 - 5167  $\text{cm}^{-1}$ , como a de menor erro de validação cruzada (RMSECV = 1,56%), apresentando um coeficiente de correlação ( $r$  (CV)) de 0,921, utilizando 7 variáveis latentes (Figuras 3 e 4).

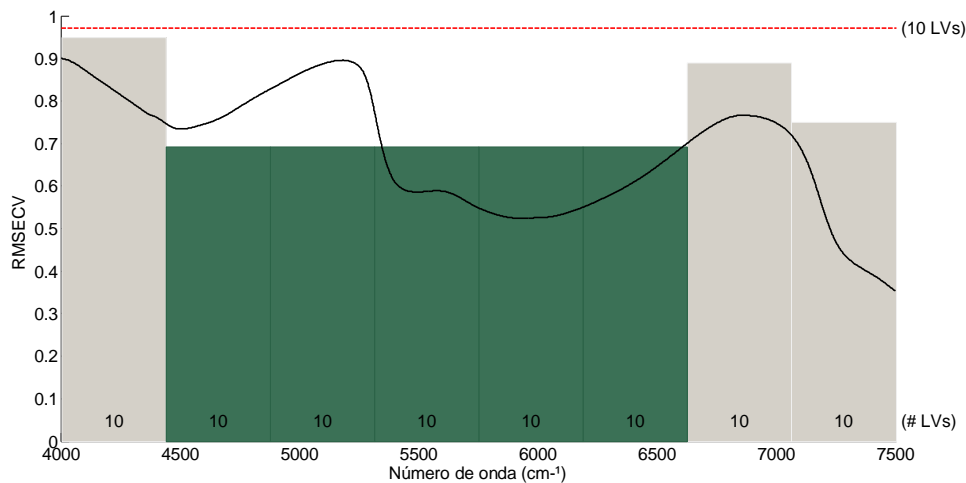
O modelo de calibração por sinergismo de intervalos, indica no modelo siPLS16, que a combinação das regiões entre 6410 - 4667 e 4448 - 4231  $\text{cm}^{-1}$  resultando no menor erro de validação cruzada (RMSECV = 0,79%) e apresentando um coeficiente de correlação ( $r$  (CV)) de 0,988, com a utilização de 10 variáveis latentes (Figuras 5 e 6).



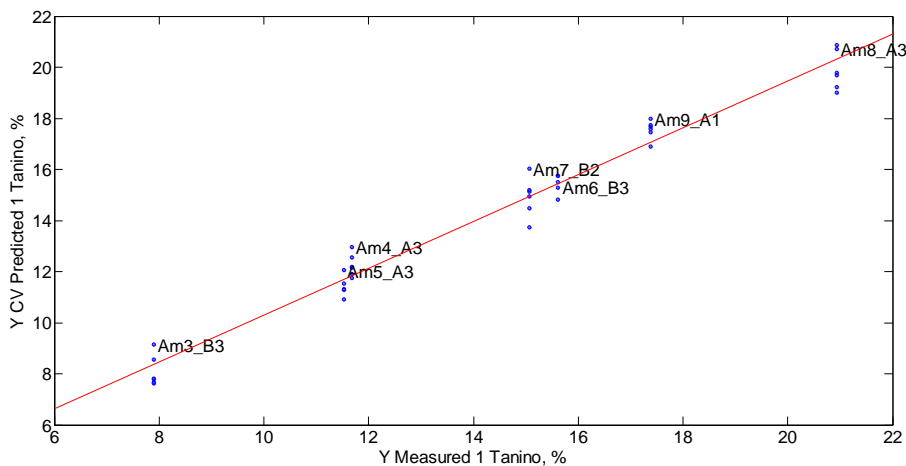
**Figura 3.** Resultados de RMSECV para os intervalos (colunas) e para o modelo global (linha tracejada), obtidos no modelo iPLS3 para tanino em amostras de casca de *Acacia mearnsii in natura*. Os números dentro das colunas identificam o número de variáveis latentes (VLs) utilizados em cada subintervalo.



**Figura 4.** Curva de correlação entre os valores medidos (Y Measured) para tanino (% m/m) pela metodologia de referência e os resultados preditos (Y CV Predicted) pelo modelo de iPLS3.



**Figura 5.** Resultados de RMSECV para os intervalos (colunas) e para o modelo global (linha tracejada), obtidos no modelo siPLS8auto para tanino em amostras de casca de *Acacia mearnsii in natura*. Os números dentro das colunas identificam o número de variáveis latentes (VLs) utilizados em cada subintervalo.



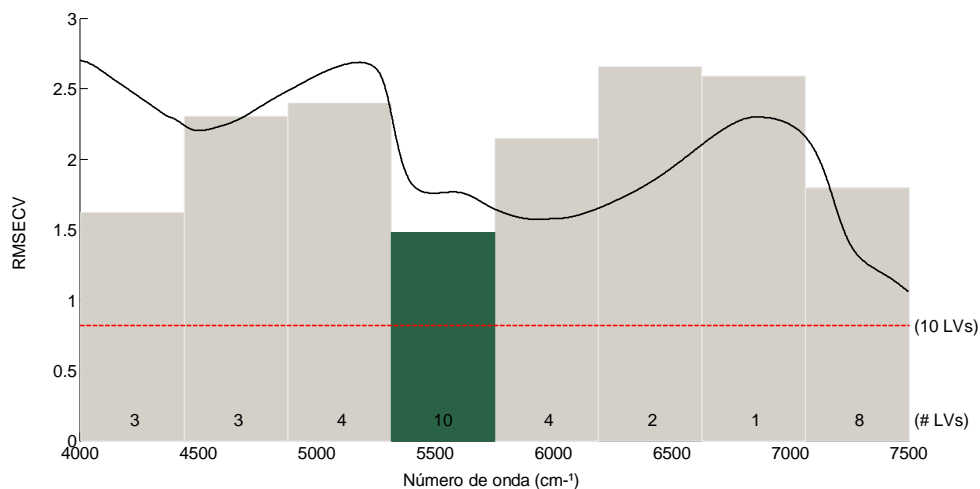
**Figura 6.** Curva de correlação entre os valores medidos (Y Measured) para tanino (% m/m) pela metodologia de referência e os resultados preditos (Y CV Predicted) pelo modelo de siPLS8auto.

Da determinação de umidade, os melhores resultados foram obtidos com a mesma sequência de pré-processamento selecionado para os modelos construídos para predição de concentração de tanino, onde foram apresentados erro de validação cruzada (RMSECV) de 1,32%.

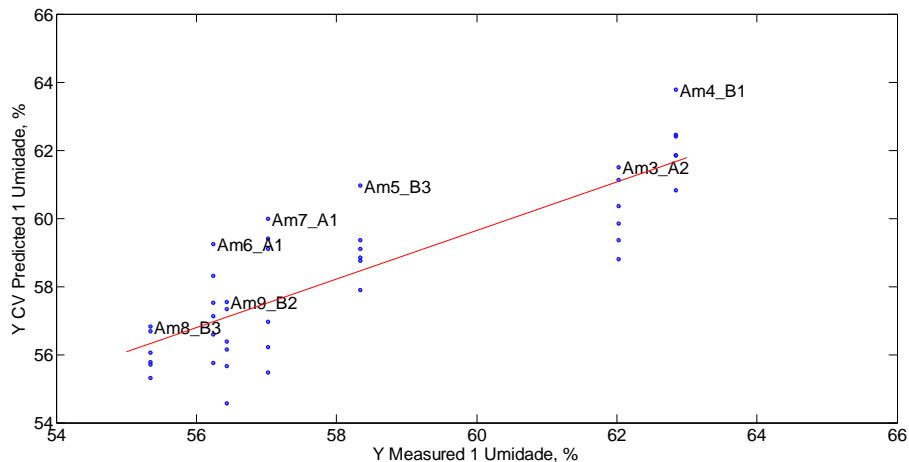
Nos modelos de iPLS construídos a partir do melhor modelo de PLS, observa-se que o espectro foi dividido em oito subintervalos (iPLS8), foi selecionada a região entre 5752 - 5316  $\text{cm}^{-1}$  como a de menor erro de validação cruzada (RMSECV = 1,48%), apresentando um coeficiente de correlação (r (CV)) de 0,844, utilizando 10 variáveis latentes (Figuras 7 e 8).

O modelo de calibração por sinergismo de intervalos, indica no modelo siPLS32, a combinação das regiões entre 7500 - 7392, 7282 - 7065, 5647 - 5103, 4884 - 4776 e 4121 - 4013  $\text{cm}^{-1}$ , a qual resulta no

menor erro de validação cruzada (RMSECV = 0,71%) apresentando um coeficiente de correlação (r (CV)) de 0,967, utilizando 10 variáveis latentes (Figura 9 e 10).

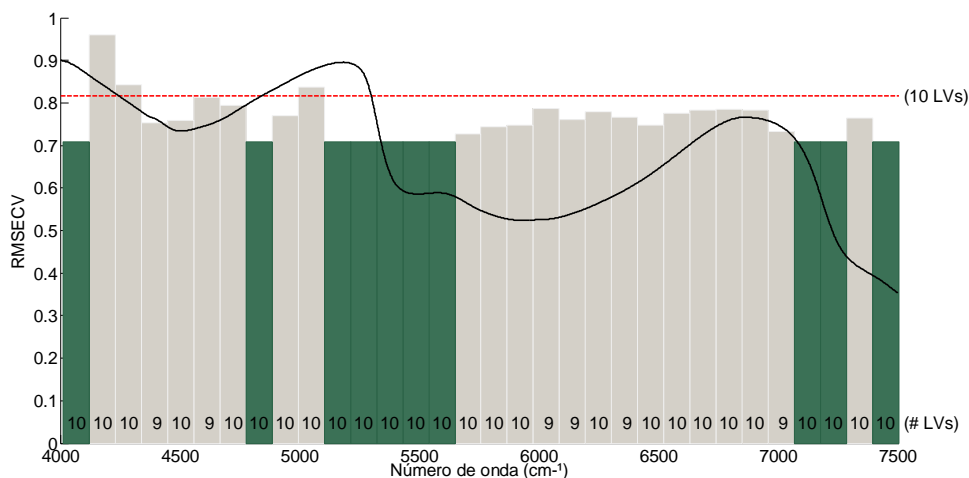


**Figura 7.** Resultados de RMSECV para os intervalos (colunas) e para o modelo global (linha tracejada), obtidos no modelo iPLS8 para umidade em amostras de casca de *Acacia mearnsii in natura*. Os números dentro das colunas identificam o número de variáveis latentes (VLs) utilizados em cada subintervalo.

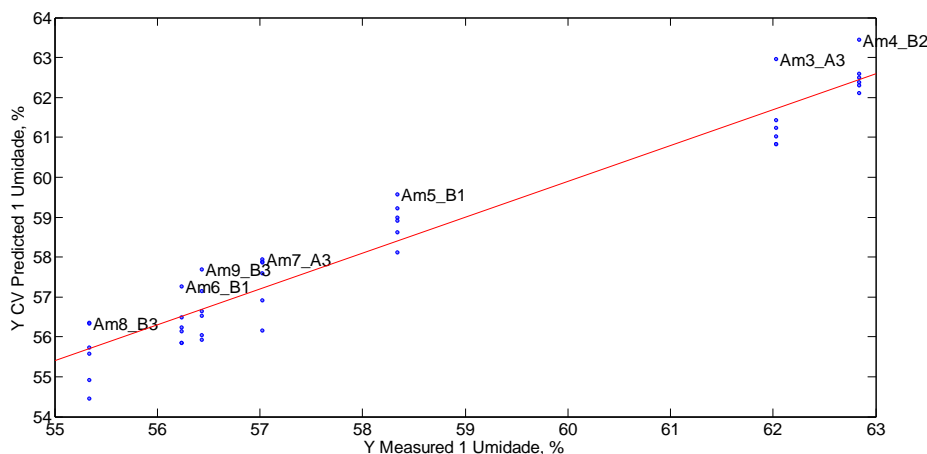


**Figura 8.** Curva de correlação entre os valores medidos (Y Measured) para umidade (% m/m) pela metodologia de referência e os resultados preditos (Y CVPredicted) pelo modelo de iPLS8.





**Figura 9.** Resultados de RMSECV para os intervalos (colunas) e para o modelo global (linha tracejada), obtidos no modelo iPLS32 para umidade em amostras de casca de *Acacia mearnsii in natura*. Os números dentro das colunas identificam o número de variáveis latentes (VLs) utilizados em cada subintervalo.



**Figura 10.** Curva de correlação entre os valores medidos (Y Measured) para umidade (% m/m) pela metodologia de referência e os resultados preditos (Y CV Predicted) pelo modelo de iPLS32.

**Tabela 2.** Resultados médios e respectivos desvios-padrão obtidos nas determinações de tanino e umidade pelos métodos de referência (NBR 11131 e NBR 14929), e pela metodologia desenvolvida para determinação de tanino e umidade em casca de *Acacia mearnsii*.

Amostras	Umidade (% m/m)						Tanino (% m/m)					
	NBR 14929		iPLS8		siPLS32		NBR 11131		iPLS3		siPLS8auto	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Am3	62,0	-	60,2	1,0	61,4	0,81	7,9	0,2	7,9	1,7	8,1	0,6
Am4	62,8	-	62,2	1,0	62,6	0,47	11,7	0,4	12,2	1,3	12,3	0,4
Am5	58,3	-	59,2	1,0	58,9	0,50	11,5	-	10,7	0,7	11,4	0,4
Am6	56,2	-	57,4	1,2	56,3	0,53	15,6	-	16,1	0,9	15,5	0,4
Am7	57,0	-	57,9	1,9	57,4	0,72	15,1	-	15,3	2,6	14,9	0,8
Am8	55,3	-	56,1	0,6	55,6	0,76	20,9	0,4	19,1	1,4	19,9	0,8
Am9	56,4	-	56,3	1,1	56,7	0,67	17,4	-	17,0	0,8	17,6	0,4

Onde: DP = desvio-padrão.

Os resultados para tanino e umidade preditos por iPLS e por siPLS foram apresentados na Tabela 2. Nestes, não foram identificadas diferenças significativas ( $P>0,05$ ) entre os resultados obtidos pela metodologia desenvolvida neste estudo e as metodologias de referência.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste estudo comprovam que a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada a métodos multivariados de calibração pode ser aplicada para a determinação direta de tanino e de umidade na casca de *Acacia mearnsii*.

Em suma, considerando as regiões selecionadas para determinação do percentual de umidade é possível verificar que se destacam as regiões entre 7250 - 6250 e 5400 - 4750  $\text{cm}^{-1}$  as quais se caracterizam pela alta intensidade de absorção das ligações de O-H da água. As regiões selecionadas na determinação de taninos correspondem, em parte, a região entre 4000 - 5000  $\text{cm}^{-1}$  utilizada por outros autores para prever a concentração deste composto, entretanto regiões de maior número de onda também parecem importantes na quantificação de taninos.

Enfim, a metodologia proposta neste trabalho apresenta vantagens sobre os métodos de referência salientando a menor necessidade de preparo da amostra, menor tempo de análise, a não utilização de reagentes e, conseqüentemente, a não geração de resíduos. Estas vantagens servem como estímulo para construção de um banco de dados mais robusto para tornar viável à sua implantação nos laboratórios controle de qualidade da indústria extrativa de taninos.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. AZEREDO, C. H. D. Análise comparativa de projetos de investimentos para processamento de uma floresta de Acácia-negra. 2011. Trabalho de graduação (Graduação em administração) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
2. JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA R. P. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. *Silva Lusitana*, Lisboa, Portugal, v. 9 (2), p. 225-236, 2001
3. PAIVA, S. R.; HERINGER, A. P.; FIGUEIREDO, M. R.; KAPLAN, M. A. C. Tanino condensado de espécies de plumbaginaceae. *Revista Floresta e Ambiente*, v. 9, p. 153-157, 2002.
4. PIZZI, A. *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. New York: Marcel
5. WEYER, L. G. Near-infrared spectroscopy of organic substances. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 21, n. 1-2, p. 1-43, 1985.
6. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2008. Brasil, v. 23, 2009.
7. SANTOS, A.F.; GRIGOLETTI JÚNIOR, A.; AUER, C.G.; SANTANA, D.L. Q. O complexo gomose da acácia-negra. *Circular Técnica*, Colombo: EMBRAPA – CNPF,44, 8, 2001.
8. VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; SILVA, B. C. S.; OLIVEIRA, G. L. Tannin extraction from the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with Sodium Carbonate and Sodium Bisulfite. *Revista Floresta e Ambiente*, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2011.

9. CUNHA, Alexson de Mello et al. Efeito de diferentes substratos sobre o desenvolvimento de mudas de Acacia sp.. Rev. Árvore [online]. 2006, vol.30, n.2, pp. 207-214.
10. MARTINEZ, T. D. Seleção genética de Acácia mearnsii De Wild (acácia-negra) visando o aumento da qualidade e produtividade de madeira e tanino no Rio Grande do Sul. UFPR, Dissertação de mestrado, 2006.
11. RAWCHAL, M. F. G.; DEDECEK, R. A.; CURCIO, G. R.; SIMON, A. A. Produção de madeira, casca e tanino de Acacia mearnsii com 7 anos de idade, em solos derivados de micaxistos e arenito no município de Piratini, RS. Comunicado Técnico Embrapa, n.54, ISSN 1517-5030, 2001.
12. BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11131 - Insumos - Tanantes - Determinação do teor de constituintes não-tanantes e tanantes, 2008.
13. LOPES, G. C.; SANCHES, A. C. C.; TOLETO, C. E. M.; ISLER, A. C.; MELLO, J. C. P. Determinação quantitativa de taninos em três espécie de Stryphnodendron por cromatografia líquida de alta eficiência. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 45, n. 1, 2009.
14. PRASAD, M. N. V. Analysis of Leucaena mimosine, Acacia tannins and total phenols by near infrared reflectance spectroscopy. Biomassand Bioenergy 8(3): 203-205, 1994.
15. DERKYI, S.A., Adu-Amankwa, B., Sekyere, D., Darkwa, A. Application of Near Infrared Spectroscopy in Chemometric Modeling of Tannin Contentand Stiasny Number of Pinus Caribaea Bark. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS) 2 (1): 132-136, 2011.
16. GOUVEA, Adriana de Fátima Gomes et al. Determinação da densidade básica da madeiras de Eucalyptus por diferentes métodos não destrutivos. Rev. Árvore [online]. 2011, vol.35, n.2, pp. 349-358.
17. HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Otimização de calibrações baseadas em espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa de propriedades da madeira de Eucalyptus. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 40, n. 3, p. 615-624, 2010.
18. MAGALHÃES, W.L. E., PEREIRA, J.C.D., MUNIZ, G. I. B., KLOCK, U., SILVA, J. R. M. da. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, 50, 25-36, 2005.
19. PASQUINI, C, BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. Fuel, 86, 1927–1934, 2007a.
20. BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 14929 - Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa, 2003.
21. FERRÃO M. F.; FURTADO J. C.; NEUMANN L. G.; KONZEN P. H. A.; MORGANO M. A.; BRAGAGNOLO N.; FERREIRA M. M. C. Técnica não destrutiva de análise de tanino em café empregando espectroscopia no infravermelho e algoritmo genético. Tecno-Lógica, v. 7, n.1, p. 9-26, 2003.
22. GELADI, P., Kowalski, B.R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. Anal. Chim. Acta. 85, 1-17, 1986.
23. MARTENS, H., NAES, T. Multivariate Calibration. Wiley, New York, USA, 1996.
24. MATOS, G.; PEREIRA FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. Revista Analytica, n. 6, p. 38-46, 2003.
25. MUELLER, D. Metodologia para identificação dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise. Dissertação (Departamento de Pós-Graduação de Sistemas e Processos Industriais), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.
26. RINNAN, A.; VAN DEN BERG, F.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 10, p. 1201-1222, 2009.
27. HAMMER, Ø., HARPER, D. A. T., and P. D. Ryan, 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. Palaeontologia Electronica 4(1): 9pp.

28. PASQUINI, C., CARNEIRO, C.J.G., BOMFIM, P.M. Development and validation of multivariate models employing near-infrared spectroscopy for eucalyptus wood characteristics estimation. *O Papel*, 68, 71-83, 2007b.
29. BAKEEV Katherine A. *Process Analytical Technology*. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 451 p., 2005.
30. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*, 6a ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.
31. BURNS, D. A.; CIURCZAK, E.W. *Hand-Book of Near-infrared analysis - Second Edition*. New York: Marcel Dekker, 2001.
32. ISHIUCHI S.; FUJII M.; ROBINSON T. W.; MILLER B. J.; KJAERGAARD H. G. Vibrational overtone spectroscopy of phenol and its deuterated isotopomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 23, p. 7345-7354, 2006.