

CALIBRAÇÕES NIRS PARA TRÊS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla*

Carlos Rogério Andrade¹, Paulo Fernando Trugilho², Alfredo Napoli³,
Rogério Quinhones⁴, José Tarcísio Lima⁵

RESUMO: Este trabalho foi realizado com o objetivo de obter calibrações por meio da técnica da espectroscopia no infravermelho próximo NIRS para as propriedades teor de extrativos totais, lignina total e holocelulose da madeira de um híbrido natural de *Eucalyptus urophylla* pertencente à empresa V&M Florestal, localizada no município de Paraopeba, MG. O híbrido utilizado tinha sete anos de idade e estava plantado em espaçamento de 3 m x 3 m. A amostragem foi feita em uma única árvore e os corpos-de-prova foram retirados ao longo de todo o fuste. As calibrações foram obtidas a partir da madeira moída. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Bruker, modelo MPA-R. Os espectros foram adquiridos na gama de 750 a 12500 nm, em modo de reflexão difusa. Os modelos foram ajustados pelo método PLS-1. Foi utilizado o método da validação cruzada. Foram utilizados os pré-tratamentos de primeira e segunda derivada. Pelos resultados conclui-se que: a) a correlação mais importante foi obtida para o teor de lignina total, com valor de correlação $r = 0,62$ e RPD = 1,3; b) o teor de holocelulose apresentou $r = 0,50$ e RPD de 1,8; c) O teor de extrativos apresentou $r = 0,35$ e RPD de 1,0 e d) o pré-tratamento de primeira derivada foi, para a propriedade teor de lignina total e de holocelulose, o que proporcionou as melhores calibrações.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho próximo, lignina, holocelulose, extrativos, eucalipto.

NIRS CALIBRATIONS FOR THREE CHEMICAL PROPERTIES OF *Eucalyptus urophylla* WOOD

ABSTRACT: The purpose of this study was to obtain calibration through Near Infrared Spectroscopy Technique (NIRS) for the following properties: total extractive content, total lignin, and wood holocellulose from a natural hybrid of *Eucalyptus urophylla* owned by V & M Florestal, located in Paraopeba city – MG. The hybrid was seven years old and was planted in 3 x 3m spacing. The sampling was done in a single tree and the specimens were taken throughout the trunk. The calibrations were derived from the milled wood. A spectrometer (Bruker model MPA-R) was used. The spectra were acquired in the range from 750 to 12500 nm in diffuse reflection mode. The models were fitted by PLS-1 method. The cross-validation method was used. The first and second derivative pre-treatment were used. From the results, it was concluded that: a) the highest correlation was obtained for the total lignin content, with value of correlation $r = 0.62$ and RPD = 1.3; b) the holocellulose content showed $r = 0.50$ and RPD of 1.8; c) the extractives content showed $r = 0.35$ and RPD of 1.0; d) the first derived pre-treatment was, for total lignin content and for holocellulose, the one that provided the best calibrations.

Key words: Near Infrared Spectroscopy, lignin, holocellulose, extractives, *Eucalyptus*.

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades da madeira comumente é realizado por meio de uma avaliação destrutiva dos corpos-de-prova, processo que demanda um tempo relativamente grande, que vai desde o preparo dos corpos-de-prova até a obtenção dos valores finais da propriedade investigada. Destaca-se também que a constante exposição a soluções químicas voláteis e corrosivas, como álcool tolueno e ácido sulfúrico, por exemplo, pode ser prejudicial à saúde de quem realiza as análises e também ao meio ambiente de maneira geral.

Uma alternativa à tradicional avaliação destrutiva seria o uso de métodos não-destrutivos para avaliar as propriedades da madeira. Segundo Oliveira e Sales (2002), os métodos não-destrutivos apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais para a caracterização da madeira, como possibilidade de avaliar a integridade estrutural de uma peça sem a extração de corpos-de-prova, maior rapidez para analisar uma grande população e versatilidade para se adequar a uma rotina padronizada numa linha de produção. A avaliação não-destrutiva é uma importante ferramenta para a caracterização da madeira, podendo ser utilizada pelas indústrias para melhorar o

¹Engenheiro Florestal, Professor MSc. em Ciência e Tecnologia da Madeira – Universidade Federal de Goiás/UFG – Campus Jataí – Cx. P. 03 – 75801-615 – Jataí, GO – cra.florestal@yahoo.com.br

²Engenheiro Florestal, Professor Dr. em Ciência Florestal – Departamento de Ciências Florestais/DCF – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – trugilho@dcf.ufla.br

³Graduado em Ciência dos Materiais, Pesquisador CIRAD (France) – BIOS Department – TA A-39 – Genetic diversity and breeding of forest species – 73 rue Jean-François Breton – 34398 – Montpellier – France – alfredo.napoli@cirad.fr

⁴Engenheiro Florestal, Doutorando em Ciência e Tecnologia da Madeira – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – rogerioesalq@gmail.com

⁵Engenheiro Florestal, Professor Dr. em Ciências Florestais – Departamento de Ciências Florestais/DCF – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – jtlima@dcf.ufla.br

controle de qualidade dos processos por meio de uma maior uniformidade na matéria-prima e em seus derivados (ERIKSON et al., 2000).

Dentre as diversas maneiras de se avaliar uma amostra de forma não-destrutiva, tem-se a chamada técnica de espectroscopia no infravermelho próximo ou NIRS. Essa técnica baseia-se na radiação eletromagnética que se estende de 750 nm a 2.500 nm (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985). A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surgiu como uma técnica de avaliação não invasiva para materiais orgânicos, sendo largamente utilizada para o controle da qualidade e o monitoramento de processos em diversas indústrias, inclusive de base florestal (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

Os primeiros trabalhos nos quais foi utilizada a técnica NIRS foram realizados para investigar as propriedades químicas da madeira, como o teor de celulose (WRIGHT; BIRKETT; GAMBINO, 1990; WALLBACKS et al., 1991). Outros estudos demonstraram também a possibilidade de investigar o teor de lignina (Brinkman et al., 2002) de celulose (MICHELL, 1995) e densidade básica (VIA et al., 2003). Viana (2008) verificou que a técnica NIRS mostrou-se eficiente para a predição das propriedades químicas de seis diferentes clones de *Eucalyptus*, aos seis anos de idade.

Segundo Pasquini (2003), a técnica possui vantagens em relação aos tradicionais, já que é rápida, não-invasiva, adequada para uso em linha de produção, exige preparo mínimo da amostra e pode ser aplicada em qualquer material que contenha em suas moléculas, principalmente ligações CH, O-H, N-H, S-H ou C=O. Outra vantagem é que a técnica NIRS, em conjunto com métodos quimiométricos, fornece calibrações robustas, ou seja, os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (GELADI; KOWALSKI, 1986). O objetivo da calibração é produzir e encontrar um modelo que melhor represente ou relacione os dados espectrais com os dados obtidos pelo método de referência (PANTOJA, 2006). Para Pasquini (2003), é importante que a amostra em estudo represente todo o conjunto de variabilidade existente na população e que as medições de referência sejam realizadas com exatidão.

Após o modelo ser calibrado para uma determinada propriedade, a acurácia de calibração deve ser testada em um processo denominado validação. A validação do modelo pode ser realizada de duas maneiras, a saber: validação externa e validação cruzada (MARTENS; NAES, 1996).

Na validação cruzada, as amostras para validação são as mesmas utilizadas no teste de calibração. Algumas amostras são separadas, um modelo é construído com as amostras restantes e a previsão é feita em relação às amostras separadas inicialmente. O procedimento é realizado para cada amostra ou subconjunto de amostras, até que todo o conjunto de dados iniciais seja explorado. A validação cruzada é recomendada quando se trabalha com um pequeno número de amostras.

Diante disso, este trabalho foi realizado com o objetivo de obter calibrações por meio da técnica espectroscopia no infravermelho próximo NIRS para as propriedades teores de extrativos totais, lignina total e de holocelulose, utilizando espectros de madeira moída de um híbrido natural de *Eucalyptus urophylla*.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material biológico e amostragem

Foi utilizado um híbrido natural de *Eucalyptus urophylla*, com 7 anos de idade, plantado em espaçamento 3 m x 3 m, proveniente de um plantio comercial da empresa V&M Florestal, localizada no município de Paraopeba, estado de Minas Gerais, Brasil.

Foi utilizada uma única árvore do híbrido, a qual foi dividida em seções no sentido longitudinal e transversal do tronco, de forma a considerar variações em ambas as direções. O fuste foi cortado em 5 toretes de, aproximadamente, 5 m cada, procedendo-se, em seguida, à retirada dos corpos-de-prova.

2.2 Análises químicas da madeira

As análises químicas foram realizadas para determinar os teores de extrativos totais, lignina insolúvel, lignina solúvel e holocelulose. Para a determinação dos teores de extrativos totais foi utilizada a norma ABTCPM 3/69; para determinação dos teores de lignina, Klason (GOMIDE; DEMUNER, 1986), sendo o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico determinado por meio da espectrofotometria, conforme a equação descrita por Golschimid (1971) e a holocelulose determinada por diferença, sendo dada pela equação: holocelulose = 100 – (extrativos totais – lignina total).

2.3 Aquisição dos espectros no NIRS

O equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi um espectrômetro da marca Bruker modelo MPA-R, com apoio do programa computacional Opus versão 5.5.

Este equipamento utiliza a transformada de Fourier e tem uma esfera de integração. A aquisição dos espectros foi realizada na gama de 750 a 12.500 nm, em modo de reflexão difusa, com resolução de 8 cm^{-1} e 64 *scans* por leitura. Cada espectro representa uma média das 64 varreduras na amostra.

Cada corpo-de-prova foi triturado e moído em moinho tipo Willey. A serragem obtida (madeira moída) foi passada em peneiras de 40 e 60 mesh. A serragem que passou pela peneira de 60 mesh foi levada à sala climatizada e mantida até a estabilização da umidade. O teor de umidade, base seca, média das amostras antes da coleta dos espectros, foi de, aproximadamente, 11%. A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada, com temperatura média de 18°C e umidade relativa próxima de 57%. Uma amostra de madeira moída posicionada ao lado da célula de leitura do equipamento NIR para coleta dos espectros está ilustrada na Figura 1.



Figura 1 – Amostra de madeira moída usada na obtenção dos espectros.

Figure 1 – Sample of milled wood used for obtaining the spectra.

2.4 Parâmetros de calibração, validação e seleção dos modelos

Como ferramenta para as calibrações, utilizou-se o programa The Unscrambler®, na versão 9.1. O ajuste dos modelos foi feito pelo método PLS-1 regressão dos mínimos quadrados parciais, com, no máximo, 10 variáveis latentes, tendo o número adotado para cada modelo sido o valor sugerido pelo programa estatístico.

Foi utilizada a validação cruzada e aplicados os pré-tratamentos de primeira e segunda derivada dos espectros,

utilizando o algoritmo proposto por Savitzky e Golay (1964) e calculadas pelo próprio programa The Unscrambler®. Foram adotados polinômios de segunda ordem com janela espectral de sete variáveis. Os *outliers* foram identificados tomando como parâmetro o gráfico de resíduos de student. A escolha dos modelos seguiu os seguintes critérios: (1º) maior coeficiente de correlação do modelo na validação cruzada (r); (2º) maior relação desempenho do desvio; (3º) menor número de variáveis latentes utilizadas na calibração e (4º) erro padrão da validação cruzada SECV.

Ao final das calibrações, o programa The Unscrambler® fornece os valores de correlação, de variáveis latentes e o erro padrão da validação cruzada. O valor de Relação Desempenho do Desvio (RPD) é uma forma de verificar a precisão de uma calibração e foi calculado pela razão entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da predição ou validação cruzada (SEP ou SECV) (WILLIAMS; SOBERING, 1993).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises químicas da madeira

Na Tabela 1 apresenta-se o resumo dos valores encontrados para cada propriedade química da madeira utilizada no lote de calibração e validação, além dos valores médios, máximos e mínimos, o coeficiente de variação e o número de amostras utilizadas.

Os valores observados neste trabalho estão de acordo com os encontrados, por exemplo, por Bassa, Silva Júnior e Sacon (2007), que trabalharam com híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com sete anos de idade e encontraram, para as propriedades teor de lignina total e holocelulose, valores de 28,5%, e 68,9%, respectivamente. Gomide et al. (2005) encontraram, para clones de *Eucalyptus*, teores de lignina total variando de 27,5% a 31,7% e de 64,5% a 70,2%, para holocelulose e de 1,7% a 4,1%, para teores de extrativos. Trugilho et al. (2001) trabalharam com *E. grandis* e *E. saligna*, com sete anos de idade e encontraram teores de extrativos variando de 4,9% a 7,8%, enquanto Vital et al. (1994), trabalhando com *E. camaldulensis* com 33 meses de idade, encontraram teores de extrativos variando de 1,9% e 6,4%, respectivamente.

3.2 Calibrações para propriedades da madeira

Foram realizadas calibrações e validações pelo método Full Cross Validation. O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas a partir dos espectros adquiridos na madeira moída encontra-se na Tabela 2.

Tabela 1 – Resumo da análise química da madeira do lote de calibração.**Table 1** – Summary of chemical analysis of wood from the calibration set.

	Ex	Li	Ls	Lt	Ho
n	28	28	28	28	28
Média (%)	5,2	24,5	3,7	28,2	66,6
CV (%)	14,6	7,9	11,3	6,3	3,2
Max (%)	6,6	27,4	4,5	31,0	70,4
Min (%)	4,1	20,4	3,0	24,5	62,9

Ex- teor de extrativos totais; Li – teor de lignina insolúvel; Ls – teor de lignina solúvel; Lt – lignina total; Ho – teor de holocelulose; n – número de amostras; CV – coeficiente de variação (%); Max. – máximo (%); Min. – mínimo (%).

Tabela 2 – Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira.**Table 2** – Summary of NIRS calibrations for the chemical properties of wood.

Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Ex	osd	0,35	5	0	0,75	1,02	28
	1d	0,00	1	0	0,86	0,89	
	2d	-0,37	1	0	0,89	0,86	
Lt	osd	0,58	2	0	1,43	1,24	28
	1d	0,62	2	0	1,37	1,30	
	2d	0,55	1	0	1,46	1,22	
Ho	osd	0,45	2	0	1,9	1,14	28
	1d	0,50	2	0	1,89	1,15	
	2d	0,43	1	0	1,93	1,12	

Prop – propriedade; Trat – tratamento; r – correlação da validação cruzada; VL – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; SECV - erro padrão da validação cruzada; RPD – relação de desempenho do desvio; n – número total de amostras utilizadas; Ex – extrativos; Lt - lignina total; Ho – holocelulose; osd – espectros originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada.

O melhor valor de correlação observado foi para o teor de lignina total, com correlação da validação cruzada (r) = 0,62 e RPD = 1,3. O pré-tratamento de primeira derivada foi o que proporcionou os melhores valores de correlação para as propriedades teor de lignina total e holocelulose. Para o teor de extrativos totais, o uso dos espectros originais foi o que proporcionou o melhor valor de correlação.

Para utilizações no campo das ciências florestais, um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares (*screenings*) e para seleção de árvores em programas de melhoramento (SCHIMLECK; MORA; DANIELS, 2003).

Silva (2008) obteve, para os extrativos totais, a correlação de 80,9%, com erro de 0,48%. O teor de lignina teve 86,2% de correlação com 0,48% de erro. Hein (2008)

avaliou a madeira de *Eucalyptus urophylla* com quatorze anos de idade e encontrou, para as calibrações a partir do pó fino da madeira, alto coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}), 0,929 e relação desempenho do desvio de 1,9. O mesmo autor encontrou, para o teor de lignina total, um coeficiente de determinação da validação cruzada de (0,849) e RPD de 2,6.

Viana (2008) realizou um trabalho com seis clones de *Eucalyptus* com três anos de idade e encontrou, para a predição do teor de extrativos a partir da madeira moída, coeficientes de correlação na validação cruzada (R_{cv}) variando de 0,61 a 0,90 e RPD entre 0,9 e 2,4. Para o teor de lignina total, o R_{cv} variou de 0,80 a 0,89 com RPD entre 1,6 a 3,1.

Observando-se os dados da Tabela 2 e os resultados encontrados na literatura, nota-se que os valores

de correlação obtidos neste trabalho são inferiores aos da literatura. Tal fato pode ser explicado devido ao pequeno número de amostras que foi utilizado neste trabalho (n=28), o que pode ter contribuído para os baixos valores de correlação e de RPD.

4 CONCLUSÕES

As melhores calibrações para as propriedades químicas foram obtidas quando se aplicou o pré-tratamento de primeira derivada.

O melhor resultado encontrado foi para o teor de lignina total, com $r = 0,62$ e $RPD = 1,3$.

O número limitado de amostras analisadas pode ter influenciado significativamente os baixos valores de correlação e RPD encontrados.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à V&M Florestal, pelo apoio técnico e financeiro e também à Universidade Federal de Lavras, por ter liberado os laboratórios para a realização deste trabalho.

6 REFERÊNCIAS

- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, Les Ulis, v. 59, n. 5/6, p. 479-490, July/Oct. 2002.
- BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®. **Science Forest**, Piracicaba, n. 75, p. 19-29, set. 2007
- BRINKMANN, K.; BLASCHKE, L.; POLLE, A. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 28, n. 12, p. 2483-2501, Dec. 2002.
- ERIKSON, R. G. et al. Mechanical grading of lumber sawn from small-diameter lodgepole pine, ponderosa pine and grand fir trees from northern Idaho. **Forest Products Journal**, Madison, v. 50, n. 7/8, p. 59-65, July 2000.
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquee**, Paris, v. 185, n. 1, p. 1-17, jan. 1986.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-266.
- GOMIDE, J. L. et al. Qualidade de las maderas de clones de eucalyptus de Brasil para la producción de celulosa kraft. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 2., 2005, Concepción. **Anais...Concepción: Universidad de Concepción**, 2005. p. 1-17.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, ago. 1986.
- HEIN, P. R. G. **Avaliação e controle genético das propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1996. 155 p.
- MEDER, R. et al. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra. **Holzforchung**, Berlin, v. 53, n. 3, p. 261-266, May/June 1999.
- MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Appita**, Victoria, v. 48, n. 6, p. 425-428, Mar. 1995.
- OLIVEIRA, F. G. R.; SALES, A. Ultrasonic measurements in brazilian hardwood. **Materials Research**, São Carlos, v. 5, n. 1, p. 51-55, 2002.
- PANTOJA, P. A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica**. 2006. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, mar./abr. 2003.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, Apr. 1964.

SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 33, n. 2, p. 2297-2305, 2003.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Names, symbols, definitions, and units of quantities in optical spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 1, p. 105-120, Jan. 1985.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, jul./dez. 2001.

VIA, B. K. et al. Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, n. 4, p. 365-378, 2003.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de *eucalyptus***. 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

VITAL, B. R. et al. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 47, n. 1, p. 22-28, jan. 1994.

WALLBACKS, L. et al. Multivariate characterization of pulp using ¹³C NMR, FTIR and NIR. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 74, n. 10, p. 201-206, Oct. 1991.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial Near Infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 1, n. 1, p. 25-33, Jan. 1993.

WRIGHT, J. A.; BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 73, n. 8, p. 164-166, Aug. 1990.