

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Determinação do teor de resina e teor de voláteis em papel impregnado usando espectroscopia de infravermelho próximo

Dissertação de Mestrado

de

Marta Alves Ribeiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.

Orientador na FEUP: Prof. Luísa Carvalho

Orientador na EuroResinas: Doutora Nádía Paiva



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2019

Agradecimentos

Esta dissertação não teria sido possível sem o apoio incondicional de algumas pessoas e entidades que contribuíram de uma forma significativa para o meu sucesso profissional e além disso para o meu crescimento pessoal.

Desde já quero agradecer à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à EuroResinas por terem possibilitado a realização desta dissertação.

Um agradecimento especial à Doutora Nádia Paiva, orientadora na empresa, pelo acolhimento, apoio e orientação prestado durante estes meses. À Professora Luísa Carvalho, orientadora na faculdade, pelo suporte prestado e disponibilidade ao longo desta dissertação. Agradecer ainda ao professor Fernão Magalhães e ao Professor Jorge Martins pela partilha de conhecimento.

Não poderia deixar de agradecer à associação de Rede de Competência de Polímeros (ARCP) pela disponibilização das instalações e equipamentos durante esta etapa.

Torna-se evidente que durante esta etapa vivida na Sonae Arauco várias pessoas contribuíram para que tivesse sido um momento marcante, desde os meus colegas de estágio Paulo e Luís pelos momentos partilhados à equipa da Sonae Arauco.

Contudo, há sempre alguém que se destaca ao longo de cada etapa das nossas vidas e, sem dúvida, que o Miguel Gonçalves foi essa pessoa. A ti Miguel um obrigado muito especial pelo apoio incondicional prestado, pela transmissão e partilha de conhecimento que sempre me proporcionaste e por todas as palavras de incentivo.

E como tudo isto não teria sido possível e com a consciência de que sem eles tudo era mais complicado um obrigado com muito carinho aos meus pais, pelo apoio sempre prestado, pela paciência e sobretudo pela dedicação. Por último aos meus amigos, e eles sabem bem quem são, um obrigado por estarem sempre presentes nos momentos mais importantes.

Este trabalho foi financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC). A Prof.^a Luísa H. Carvalho, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Atualmente a procura de métodos que automatizem processos industriais são uma busca constante para as empresas. Isto prende-se com o facto de evitarem perdas de produção e consequentemente possibilitarem a redução de custos associados a paragens. O objetivo da presente dissertação consistiu na construção de modelos de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para a determinação do teor de resina (RC) e teor de voláteis (VC) do papel impregnado. A espectroscopia NIR quando associada a métodos quimiométricos permite a construção de modelos para previsão de propriedades. No presente caso, o trabalho consistiu na aquisição de espectros NIR de papéis laboratoriais e papéis industriais e através da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi possível relacioná-los com o método de referência. A seleção das gamas para a construção do PLS foi realizada pela aplicação do *forward* PLS intervalar (fiPLS), utilizando uma divisão de intervalos de 5, 10, 15, 20 e 25, assim como o pré-processamento e o número de variáveis latentes a usar.

Para a aquisição dos espectros foi inicialmente realizado um estudo sobre as condições em que estes iriam ser adquiridos. Foram estudadas três variáveis sendo estas a resolução, o número de varrimentos (scans) e o ganho do sistema. Verificou-se que a resolução ótima para a aquisição dos espectros foi de 16 cm^{-1} , o número de scans foi 256 e o ganho foi o C. Após a aquisição dos espectros procedeu-se então à construção dos modelos NIR. Os resultados obtidos para o modelo de RC do 1º banho (RC₁) foi um coeficiente de determinação (R²) de 0,74 e uma raiz do erro médio quadrático dos valores médios previstos da amostra (RMSEPM) de 1,34 %(m/m), para o modelo RC do 2º banho (RC₂) um R² de 0,54 e um RMSEPM de 1,13 %(m/m), e por fim para o modelo VC um R² de 0,94 e um RMSEPM de 0,24 %(m/m). Os modelos foram construídos utilizando a média dos valores previstos de forma a tentar minimizar o efeito da variabilidade devido à rugosidade que se verificou existir na amostra de folha de papel impregnada.

A análise dos resultados indica que o modelo RC₁ e o modelo RC₂ apresentam uma capacidade de previsão baixa, devido provavelmente à existência de variabilidade e/ou por o modelo PLS não conseguir distinguir ligações químicas da resina de ligações químicas do papel através do espectro NIR. Por outro lado, o modelo do VC apresenta uma maior capacidade de previsão dado que o R² obtido foi próximo de 0,95 e um RMSEPM relativamente baixo. De maneira a diminuir o efeito da variabilidade do papel nos modelos construídos estudou-se a aquisição de espectros utilizando a sonda associada a um pórtico de mesa de alta precisão de forma a adquirir espectros numa área maior da folha e por isso serem mais representativos da amostra a analisar.

Palavras-chave: Espectroscopia de infravermelho próximo, papel impregnado, teor de resina, teor de voláteis e quimiometria.

Abstract

Nowadays the search for methods that can automatize industrial processes are a constant demand for companies. The goal is to avoid production losses and consequently reduce costs associated with manufacturing stops. The objective of this dissertation was to construct models based on near infrared (NIR) spectroscopy to determine the resin content (RC) and volatile content (VC) of impregnated paper.

NIR spectroscopy when associated with chemometric methods allows the construction of models to predict certain properties of samples. In the present case, the work consisted in the acquisition of laboratory and industrial papers and through a partial least squares regression (PLS) it was possible to relate their spectra to a reference method. The selection of wavenumber ranges for PLS construction was performed by the application of the forward interval PLS (fiPLS), using an interval division of 5, 10, 15, 20 and 25, as well as the study of the NIR pre-processing and the number of latent variables to use.

Initially, a study was carried out to determine on which conditions the NIR spectra would be acquired. Three variables were studied: resolution, number of scans and system gain. It was found that the optimal resolution for the acquisition of the spectra was 16 cm^{-1} , the number of scans was 256 and the gain was gain C. After the acquisition of spectra, the NIR models were then constructed.

The results obtained for the resin content of the 1st bath (RC₁) model were a coefficient of determination (R^2) of 0.74 and a root mean squared error of validation using prediction means (RMSEPM) of 1.34 %(m/m), for the resin content of the 2nd bath (RC₂) model the R^2 was 0.54 and the RMSEPM was 1.13%(m/m) and finally for the model of volatile content (VC) model an R^2 of 0.94 and a RMSEPM of 0.24 %(m/m). The models were constructed using the mean of the predicted values in order to minimize the effect of variability.

The analysis of the results indicates that the model for RC₁ and the model for RC₂ present a low predictive capacity, probably due to the existence of variability and/or to the non-distinction by the model resin and paper bonds. On the other hand, the VC model presented a predictive capacity due to the R^2 being close to 0.95 and the RMSEPM being low. In order to reduce the effect of paper variability on the constructed models, another study was done using a high-precision table gantry that enabled the NIR probe to cover a bigger area of the impregnated paper and consequently acquire NIR spectra more representative of the paper.

Keywords: Near infrared spectroscopy, impregnated paper, resin content, volatile content and chemometrics.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Marta Alves Ribeiro

julho de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Resinas amino.....	3
2.2	Resina Melamina-Formaldeído.....	3
2.3	Papel impregnado.....	5
2.4	Espectroscopia de infravermelho próximo	7
2.4.1	Vibrações moleculares no infravermelho próximo	7
2.4.2	Equipamento NIR.....	8
2.5	Métodos quimiométricos.....	9
2.5.1	Pré-processamentos	10
2.5.2	Análise de componentes principais (PCA)	12
2.5.3	Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS)	13
2.5.4	Redes neuronais artificiais (ANN)	16
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Impregnação de papel decorativo	19
3.2	Teor de resina (RC) e Teor de voláteis (VC)	19
3.3	Espectroscopia de infravermelho próximo aplicada ao papel	20
3.3.1	Descrição do equipamento	21
3.3.2	Estudo das condições de aquisição dos espectros	21
3.3.3	Aquisição de espectros	21
3.3.4	Construção dos modelos	22
3.3.5	Remoção de <i>outliers</i>	22
3.3.6	Métodos de seleção de comprimentos de onda.....	23

3.4	Variabilidade da superfície do papel	25
3.5	Distribuição da resina no papel laboratorial	26
4	Resultados e Discussão	27
4.1	Modelo RC ₁	29
4.2	Modelo RC ₂	33
4.3	Modelo VC	36
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados	45
6.3	Apreciação Final	45
	Referências	47

Notação e Glossário

A	Absorvância
a_o	Média do espectro da amostra
a_1	Desvio padrão do espectro da amostra
B	Matriz diagonal
b_o	Parâmetro escalar
$b_{ref,1}$	Parâmetro escalar de referência
E	Resíduos da matriz dos dados
E_r	Erro
e	Parte não modelada
F	Resíduos da matriz dos valores de referência
f	Função não-linear
H	Resíduos
I	Intensidade da radiação refletida
I_o	Intensidade da radiação incidente
I_c	Número de espectros no conjunto usado para teste
i	Unidade de entrada
j	Unidade de saída
k	Número de componentes principais
L	Valores singulares à esquerda
m	Número de variáveis da matriz original
m_2	Massa da folha de papel impregnado no segundo banho após a secagem
m_g	Massa da rodela sem impregnar
m_i	Massa da folha de papel sem impregnar
m_{R1}	Massa da rodela de papel impregnado antes da secagem
m_{R2}	Massa da rodela de papel impregnado após a secagem

n	Número de amostras
P	Matriz dos loadings dos dados
Q	Matriz dos loadings dos valores de referência
R	Refletância
R^2	Coeficiente de determinação
S	Valores singulares
s	Desvio padrão dos dados
T	Matriz dos scores dos dados
T	Transposta
t	Iteração
T_k	Matriz dos scores
U	Matriz dos scores dos dados de referência
V_k	Valores singulares à direita obtidos por decomposição em valores singulares
W	Vetor dos pesos
w	Parâmetro do peso
w_i	Peso de cada entrada
w_o	Peso do parâmetro <i>bias</i>
X	Matriz dos dados
\bar{x}	Média dos espectros
x_{corr}	Espetro corrigido
x_i	Valores de entrada do neurónio
x_{org}	Espetro original da amostra
x_{ref}	Espetro de referência
Y	Matriz dos valores de referência
\bar{y}_{prev}	Média dos valores previstos
ε	Variância não explicada
η	Taxa de aprendizagem

Lista de Siglas

ANN	Redes Neurais Artificiais
BP	<i>Backpropagation</i>
COE	Eliminação de um mínimo constante
COV	Matriz da Covariância
fiPLS	Forward iPLS
HPL	Termolaminado de Alta Pressão
iPLS	PLS intervalar
LV	Variável latente
MDF	Painéis de Fibras de Média Densidade
MF	Melamina-Formaldeído
MFC	Placas revestidas de melamina
MSC	Correção Multiplicativa do sinal
MUF	Melamina-Ureia-Formaldeído
NIR	Infravermelho Próximo
OSB	Painéis de Fibras Orientadas
PB	Painéis de Aglomerado de Partículas
PC	Componentes principais
PCA	Análise dos Componentes Principais
PF	Fenol-Formaldeído
PLS	Minimização dos Mínimos Quadrados Parciais
PMAPCC	Pórtico de mesa de alta precisão comandado por computador
RC	Teor de Resina
RC ₁	Teor de Resina do 1º banho
RC ₂	Teor de Resina do 2º banho
RC _{referência}	Teor de resina pretendido
RMSECM	Raiz quadrada do erro médio quadrático da calibração usando a média dos valores previstos

RMSECV	Raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio quadrático da validação
RMSEPM	Raiz quadrada do erro médio quadrático da validação usando as médias dos valores previstos
RMSE _x	Raiz quadrada do erro médio quadrático
RMSE _{xM}	Raiz quadrada do erro médio quadrático usando as médias dos valores previstos
SiPLS	PLS sinérgico
SNV	Padronização Normal da Variável
UF	Ureia-Formaldeído
VC	Teor de Voláteis
VC _{referência}	Teor de Voláteis pretendido

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente a procura de métodos mais rápidos e expeditos é constante em todas as empresas e a Sonae Arauco não é uma exceção, pelo que é neste âmbito que o projeto desta dissertação se insere.

A EuroResinas, empresa pertencente ao grupo Sonae Arauco, possui uma linha de impregnação de papel com resina melamina-formaldeído, na qual o controlo de qualidade do papel impregnado é realizado através da determinação do teor de resina (RC) e teor de voláteis (VC). Contudo, atualmente, estas análises ainda são realizadas fora de linha de produção o que implica paragem de produção e desperdícios de papel. A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) apresenta-se como uma técnica fidedigna e expedita que possibilita evitar os problemas associados ao método atual.

O objetivo da presente dissertação é desenvolver modelos de NIR utilizando técnicas de análise multivariável para a determinação do RC e VC de papel impregnado branco que possam substituir os métodos atuais.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 2016 surge uma *Joint-venture* entre duas empresas, Sonae Indústria e Arauco, criando uma marca incontestável no Mundo da Madeira, a Sonae Arauco. Esta parceria baseou-se na partilha mútua da ambição pelo crescimento internacional e uma visão a longo prazo que sempre lhes proporcionou sucesso neste setor [1]. Além disso, estes parceiros aliaram-se com o objetivo de criar soluções sustentáveis baseadas na madeira, estabelecendo-se assim o principal horizonte desta *Joint-venture*, em que se acredita que a madeira proporciona uma vida melhor, um futuro melhor e um planeta melhor.

A Sonae Indústria, fundada em 1959 em Portugal, é atualmente uma multinacional produtora de painéis derivados de madeira. Esta iniciou-se com o objetivo de produzir termolaminados decorativos, contudo, a associação com outras empresas permitiu-lhe ser líder no setor de aglomerado de madeira em Portugal e posteriormente expandir a sua produção mundialmente. A Arauco é uma empresa chilena criada em 1970 com o objetivo de produzir e gerir os recursos florestais renováveis. Em 1995, apostou na produção de derivados de madeira e iniciou a sua internacionalização. Ao longo de 50 anos, a sustentabilidade e a valorização dos recursos sempre fizeram parte das práticas da empresa [2].

A Sonae Arauco é atualmente uma das maiores produtoras de painéis derivados de madeira, sendo que o mercado dos produtos se divide por 75 países. Os seus produtos base são os painéis de aglomerado de partículas (PB), painéis de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca (MDF) e os painéis de aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) [1].

A Sonae Arauco inclui uma unidade industrial, a EuroResinas-Indústrias Químicas S.A. que se dedica à produção de formaldeído, de resinas à base de formaldeído e papel impregnado. Atualmente a EuroResinas produz quatro resinas diferentes: fenol-formaldeído (PF), melamina-formaldeído (MF), ureia-formaldeído (UF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF). Além da comercialização das resinas, a empresa possui duas linhas de produção de papel impregnado nas quais produz dois tipos de papel: papel decorativo, impregnado com resina MF e papel kraft, impregnado com resina PF.

1.3 Contributos do Trabalho

Este trabalho permitiu aprofundar o conhecimento acerca da construção de modelos de espectroscopia NIR para a determinação de RC e VC de papel impregnado. Testaram-se várias abordagens para se atingir os objetivos, algumas que tiveram que ser descartadas, outras que permitiram fazer progressos nesta área e ficar mais próximo de uma implementação industrial de um método de NIR que se destaca pela possibilidade de implementação dentro de linha, rapidez, permitir poupar custos e evitar desperdícios.

1.4 Organização da Tese

A presente tese foi organizada por 5 capítulos. No primeiro capítulo é feita uma apresentação da empresa, bem como uma introdução ao objetivo pretendido. No segundo capítulo é apresentado o estado de arte relevante para a realização da dissertação. Neste capítulo são abordadas as resinas amino, destacando-se a resina MF os termolaminados de alta pressão e a tecnologia de espectroscopia de NIR, assim como os métodos quimiométricos usados para a criação de modelos NIR. No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos para a realização da dissertação. No capítulo seguinte apresentam-se os resultados e a discussão dos mesmos. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões subjacentes a este trabalho e propostas de trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

Atualmente a indústria procura novas soluções e produtos com propriedades de alta qualidade que satisfaçam as necessidades dos clientes. Os termolaminados de alta pressão (HPL) são utilizados em materiais de decoração e em superfícies de acabamento, pelo que os papéis decorativos que os compõem devem apresentar propriedades que confirmam resistência química, resistência mecânica e atratividade visual.

2.1 Resinas amino

As resinas amino são polímeros termoendurecíveis, que resultam da reação entre um grupo amida ou amino com um aldeído. O aldeído, frequentemente usado para a síntese deste tipo de resinas é o formaldeído. No grupo das resinas amino incluem-se a ureia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF) e a melamina-ureia-formaldeído (MUF) [3]. As resinas à base de ureia representam cerca de 80 % da produção de resinas amino e as resinas à base de melamina cerca de 20 % [4].

O conceito de resina amino surgiu em 1824, quando F. Wöhler sintetizou pela primeira vez uma resina deste tipo. Esta foi sintetizada utilizando ureia e formaldeído, contudo, apenas em 1880s foram realizados estudos sobre a resina UF e só em 1908 se estabeleceu os princípios químicos da reação [5]. Em 1925, foi comercializada a primeira resina amino, que deu origem a uma patente na Inglaterra. Em 1932, através de uma patente de A. Schmid and M. Himmelheber deu-se o impulso para a produção industrializada das resinas amino, que já eram produzidas com propriedades químicas para aglomerar partículas de madeira para a produção de móveis. A resina MF foi patenteada em 1936 por Henkel na Alemanha [4].

As resinas amino possuem diversas vantagens, sendo estas cada vez mais procuradas pela indústria. Fazem parte destas vantagens: a solubilidade em água antes da cura, o que permite a sua fácil manipulação e utilização com outros materiais como por exemplo pigmentos e além disso possuem uma grande resistência à abrasão e ao calor. Contudo, um dos grandes problemas consiste na libertação de formaldeído durante a cura [4].

2.2 Resina Melamina-Formaldeído

As resinas MF, ao longo das últimas décadas, têm vindo a desempenhar um papel cada vez mais relevante na indústria. Estas são utilizadas, maioritariamente, na impregnação de papel decorativo, posteriormente utilizado em superfícies para um acabamento de alta qualidade (HPL e/ou placas revestidas de melamina (MFC)) e na aglutinação de partículas de madeira, utilizadas para a produção de painéis de derivados de madeira [6].

A crescente utilização da resina MF está relacionada com algumas características que esta apresenta. Além de possuir as características das resinas amino, a resina melamínica é das resinas que mais dureza e rigidez apresenta quando curada a alta temperatura e pressão. Além disto, possui transparência, o que torna esta resina muito atrativa para a sua utilização na impregnação de papel, uma vez que podem ser utilizadas diversas cores de papel e diversos padrões. Acrescenta-se ainda que a MF é uma resina estável, apresenta uma grande resistência ao vapor de água e possibilita a obtenção de uma superfície lisa [7].

A síntese da resina MF compreende duas etapas. A primeira etapa corresponde à metilolação e a segunda à condensação. A metilolação corresponde à reação entre a melamina e o formaldeído. O formaldeído reage com os grupos amino da melamina, sendo que cada grupo amino pode estabelecer ligação com duas moléculas de formaldeído, formando-se componentes metilolados, frequentemente chamados de metilóis. Cada molécula de melamina pode reagir com seis moléculas de formaldeído durante a metilolação, dependendo da razão molar formaldeído/melamina. Os grupos metilóis formados condensam e originam polímeros de MF. Esta reação corresponde à condensação [6], [8]. Na figura 1 estão representadas as reações que ocorrem durante a síntese da resina.

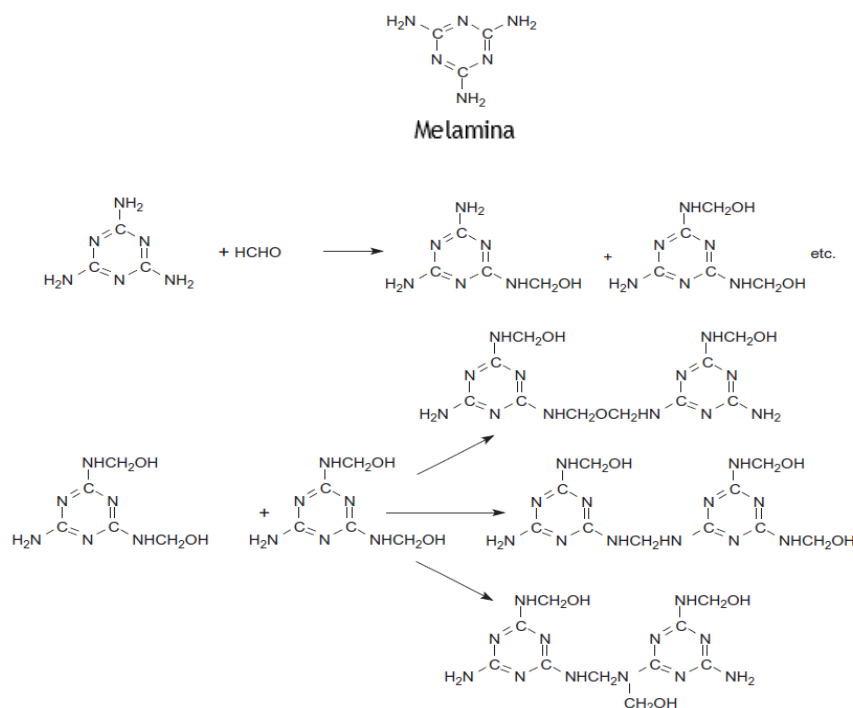


Figura 1 - Síntese da resina melamina-formaldeído [8].

Tanto a estrutura da resina MF como a reação de condensação e a reação de metilolação dependem de variáveis, tais como: a razão molar dos reagentes, do pH e a temperatura de reação. As pontes que se estabelecem durante a condensação dependem do pH e podem ser de

dois tipos: metileno ou metileno-éter. As pontes de metileno-éter são favorecidas quando o pH é 9, por outro lado as pontes de metileno predominam quando o pH está entre 7 e 8 [7].

O tipo de aplicação em que a resina irá ser utilizada condiciona certas características que esta deve possuir. No caso de a resina ser produzida com o objetivo de ser utilizada na impregnação de papel, a viscosidade deve ter um valor baixo e a quantidade de sólidos deve ser elevada para que durante a impregnação a penetração da resina no papel seja facilitada e durante a secagem a resina não perca reatividade. Estas alterações de características podem ser conseguidas através da manipulação da razão molar [9].

2.3 Papel impregnado

O mercado dos painéis à base de madeira tem aumentado a exigência na medida de obter superfícies de acabamento de excelência e com características que potenciem a vida útil destes produtos [10]. Os HPL são uma solução, uma vez que a sua versatilidade e durabilidade, fazem com que estes sejam utilizados em acabamento de superfícies de alta qualidade [11].

Os HPL consistem na junção de diferentes papéis impregnados com resinas termoendurecíveis. O papel impregnado apresenta diversas funcionalidades dependendo do tipo de resina que é utilizada durante a impregnação, podendo ter três utilizações diferentes: pode ser utilizado como papel decorativo, ou seja, conferir o acabamento de superfície ao HPL, pode ser papel *kraft* e ser utilizado como base do HPL e por último papel *overlay*, que tem como objetivo aumentar certas propriedades ao termolaminado [6].

Ou seja, para a formação de um HPL é necessário o papel *kraft*, o papel decorativo e o papel *overlay*. Contudo em certos casos é ainda adicionado um papel barreira entre o papel *kraft* e o papel decorativo [11].

De acordo com a norma EN 438-2, o processo de produção de um HPL consiste na aplicação de alta pressão (≥ 5 MPa) e alta temperatura (≥ 120 °C), nos papéis já mencionados, promovendo a cura da resina e consequentemente a formação de uma superfície homogénea não porosa [12]. Na figura 2, está representado um esquema de um HPL [13].

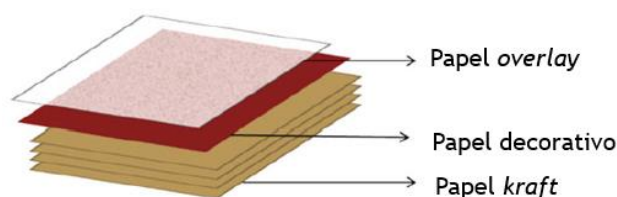


Figura 2 - Termolaminado de alta pressão.

Normalmente, a resina utilizada para a impregnação do papel *kraft* é a resina fenol-formaldeído, enquanto que no papel decorativo e papel *overlay* usa-se a resina melamina-formaldeído [11].

A etapa de impregnação é a primeira etapa para a formação de um HPL e provavelmente das etapas mais importantes, uma vez que esta pode condicionar as características do termolaminado [10], [13].

O processo de impregnação inicia-se com a imersão do papel que se pretende impregnar num banho que contém resina. Devido à tensão superficial, o papel fica encharcado, sendo que posteriormente o excesso é retirado mecanicamente utilizando rolos. Após este primeiro banho o papel é sujeito a secagem. Em seguida, procede-se ao *coating*, ou seja, o papel é impregnado apenas de um lado e é seco novamente. Após isto, o papel é cortado e armazenado. Um esquema elucidativo ao processo de impregnação está presente na figura 3 [11].

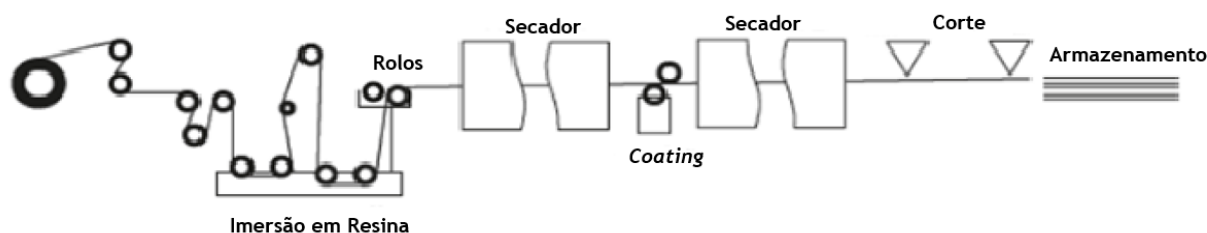


Figura 3 - Processo de impregnação de papel.

A aparência do HPL e o seu desempenho estão interligados com as condições de impregnação, para tal, estas devem ser controladas e garantir que estão otimizadas para cada tipo de impregnação. Como consequência durante a impregnação é importante monitorizar o teor de resina (RC) e o teor de voláteis (VC).

O VC é analisado após a secagem que se segue ao segundo banho e funciona como um indicador de qualidade do papel impregnado. Normalmente, um papel impregnado com resina melamínica, ou seja, papel decorativo, possui um VC entre 5 %(m/m) e 7 %(m/m) [6]. Se o VC estiver abaixo daquilo que era esperado, significa que o tempo de secagem foi exagerado, e a reatividade da resina diminuiu. Esta diminuição irá, posteriormente, afetar a cura durante a prensagem e consequentemente o desempenho do HPL. Por outro lado, se o VC for elevado as folhas de papel impregnado aquando da armazenagem, provavelmente, irão aglutinar e formar blocos [6].

O RC é determinado após a secagem do primeiro banho e da secagem do segundo banho. O RC final no papel impregnado deve estar compreendido entre 54 %(m/m) e 56 %(m/m) [14]. O RC influencia a estética do HPL final, pelo que existe um ótimo de RC para que se forme uma superfície homogénea.

2.4 Espectroscopia de infravermelho próximo

O interesse pela interação da luz com a matéria é já um assunto bastante discutido que tem despertado interesse nos últimos séculos [15]. A radiação infravermelha foi descoberta em 1880s por William Herschel [16]. Apesar dessa descoberta, apenas em 1940s e 1950s a espectroscopia NIR desempenhou um papel significativo, uma vez que foi utilizada para realizar estudos sobre as ligações de hidrogênio. Na década de 60, Karl Norris, um engenheiro agrícola, considerado o impulsionador da espectroscopia NIR, aplicou esta técnica na análise da qualidade de produtos agrícolas. A partir desta aplicação a espectroscopia de NIR divergiu os seus campos de aplicação [17].

Segundo a ASTM (The American Society of Testing and Materials) a espectroscopia de NIR define-se como a zona do espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda de 780 nm e 2526 nm ($12\,820\text{ cm}^{-1}$ e $3\,959\text{ cm}^{-1}$), ou seja, entre a gama do visível e a gama do infravermelho médio [18].

As bandas de absorção observadas na espectroscopia de NIR resultam de *overtones* das vibrações de estiramento e vibrações de flexão das ligações -CH, -OH, -NH e -SH e da combinação de vibrações fundamentais de grupos funcionais tais como -CH, -OH, -NH e -SH [18].

A aplicação da tecnologia NIR tem atingido diversas áreas da indústria, uma vez que fornece informações sobre o comportamento vibracional de ligações químicas e apresenta várias vantagens face a outro tipo de tecnologias: permite análises rápidas, não requer grande preparação da amostra, é não destrutiva e permite tanto uma análise quantitativa como qualitativa. No entanto, devido à complexidade dos espectros que se obtém é difícil distinguir e analisar a informação mais relevante. Fatores externos como por exemplo as condições físicas da amostra e ambiente onde esta é analisada também acrescentam dificuldade à interpretação dos resultados [19], [20].

2.4.1 Vibrações moleculares no infravermelho próximo

Uma molécula com N átomos possui três graus de liberdade para se movimentar ($3N$), uma vez que é caracterizada por um sistema cartesiano de coordenadas (x,y,z). Como em qualquer objeto tridimensional existem três eixos de translação, três eixos de rotação e três eixos de inércia. No entanto, os eixos relativos à translação e à rotação não estão associados ao movimento vibracional, pelo que cada molécula, no caso de não ser linear, fica apenas com $3N-6$ tipos de movimento vibracional [21].

As vibrações moleculares podem ser de vários tipos e absorver em diferentes comprimentos de onda ou frequências específicas da radiação NIR dependendo do tipo de ligação [21].

Maioritariamente as absorções na gama de NIR resultam de vibrações não harmónicas e *overtones* das vibrações de estiramento e vibrações de flexão das ligações -CH, -OH, -NH e -SH [21], [22]. As vibrações de estiramento normalmente ocorrem a comprimentos de onda menores do que as vibrações de flexão. As vibrações de estiramento definem-se como a modificação contínua do comprimento da ligação ao longo do eixo desta, enquanto que a flexão consiste na mudança do ângulo de ligações entre dois átomos. No caso de a molécula ser constituída por três átomos ou mais, as ligações de estiramento podem ser de dois tipos: simétricas ou assimétricas. Da mesma forma, se a molécula contiver mais de quatro átomos as ligações de flexão podem ser de dois tipos: simétrica ou assimétrica [21]. As absorções fundamentais e *overtones* acontecem quando as moléculas são excitadas de um estado de energia mais baixo para outro com uma energia superior. O modelo do oscilador não harmónico é usado para descrever estados de energia elevados ou *overtones* de vibrações moleculares [21].

2.4.2 Equipamento NIR

O equipamento utilizado na espectroscopia de NIR deve responder a diferentes especificações de análises. Para responder a esta exigência, na espectroscopia de NIR podem-se utilizar espectrofotómetros baseados na transformada de Fourier. Estes equipamentos permitem adquirir espectros de amostras em diferentes estados e diferentes condições de aquisição, uma vez que é possível a incorporação de diversos dispositivos para o efeito [23].

A vantagem da utilização de um espectrofotómetro com transformada de Fourier está no facto de se atingir a mesma relação sinal-ruído do que um instrumento dispersivo, mas num intervalo de tempo mais curto [24]. Esta vantagem deve-se ao facto de se utilizar um interferómetro de Michelson. Na Figura 4 está representado um esquema de um interferómetro de Michelson [25].

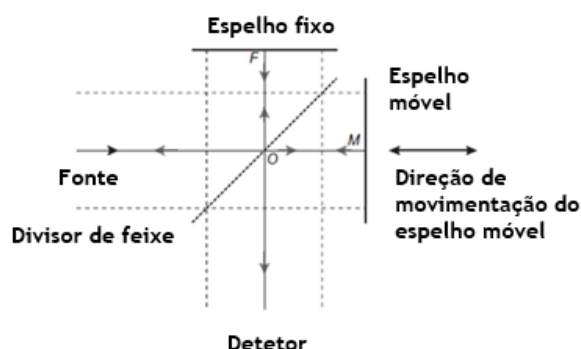


Figura 4 - Esquema de um interferómetro de Michelson.

Um interferómetro de Michelson é constituído por um divisor de um feixe de luz e dois espelhos perpendiculares, espelho móvel e outro fixo. A radiação emitida pela fonte de luz atinge o

divisor de feixe de luz e é dividida sendo que 50 % da radiação é refletida para o espelho fixo e 50 % é transmitida ao espelho móvel. Em seguida, a radiação retorna novamente ao divisor de feixe de luz onde é recombinada e devido à diferença do percurso ótico produz-se uma interferência. Esta radiação é então enviada para o detetor, passando antes pela amostra [25] [24]. Quando atinge o detetor, este capta o sinal e converte-o num interferograma, que contém as informações relativas ao espectro da amostra. Posteriormente, existe um tratamento matemático ao interferograma no qual se aplica a transformada de Fourier obtendo-se assim o espectro [25].

Os espectros NIR podem ser adquiridos por diferentes tipos de espectroscopia, sendo que a espectroscopia de transmitância e a espectroscopia de refletância são as mais relevantes. Na aquisição por transmitância a radiação emitida pela fonte atravessa a amostra e a radiação transmitida por esta é medida pelo detetor. Na aquisição por refletância a radiação emitida pela fonte atinge a amostra, é refletida e posteriormente medida pelo detetor. Os espectros obtidos por transmitância e por refletância contêm informação de radiação que foi absorvida, dispersada ou até mesmo radiação original emitida pela fonte [26]. A transmitância é normalmente aplicada a materiais transparentes e líquidos, por outro lado a refletância é aplicada a materiais opacos e materiais sólidos. Os espectros adquiridos por espectroscopia de refletância podem ser apresentados em absorvância, sendo a equação 1 utilizada para transformar a refletância em absorvância [18].

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (1)$$

Em que A é a absorvância e R a refletância.

A refletância é obtida através da equação 2 [27].

$$R = \frac{I}{I_o} \quad (2)$$

Em que I é a intensidade da radiação refletida e I_o é a intensidade da radiação incidente.

2.5 Métodos quimiométricos

Os espectros NIR são, normalmente, difíceis de analisar pelo facto de haver sobreposição de bandas de absorção. Para tal, em combinação com a espectroscopia de NIR utilizam-se métodos quimiométricos de forma a extrair a informação mais relevante e reduzir aquela informação que não apresenta significado [18]. A quimiometria define-se como a disciplina que combina métodos matemáticos e estatísticos para otimizar procedimentos de maneira a fornecer o máximo de informação química a partir de um conjunto de dados [28], [29].

Os métodos quimiométricos utilizados na análise de espectros NIR podem ter objetivos diferentes. Estes métodos podem ser utilizados, maioritariamente, para pré-processar espectros de maneira a realçar a informação mais pertinente, analisar qualitativamente as amostras tendo por base os espectros ou então estabelecer relações entre propriedades químicas e os espectros [30]. Os métodos mais frequentemente utilizados, na espectroscopia de NIR são a análise dos componentes principais (PCA), a minimização dos mínimos quadrados parciais (PLS) e as redes neuronais artificiais (ANN) [23].

2.5.1 Pré-processamentos

A construção de um método quimiométrico implica inicialmente a realização de pré-processamentos aos dados. No caso da espectroscopia de NIR este pré-processamento é provavelmente o passo mais importante para a construção do método quimiométrico. Durante a aquisição dos espectros, diversos fatores têm influência nos espectros obtidos e como tal é necessário aplicar pré-processamentos de maneira a eliminar interferências ou informação não relevante para o estudo [23]. Por exemplo, no caso de a amostra ser sólida, e uma vez que é medida por refletância, surgem erros sistemáticos que se devem à dispersão da luz e/ou às diferenças da distância ótica, que posteriormente tem influências no modelo construído [31].

Alguns dos pré-processamentos mais frequentemente utilizados na espectroscopia de NIR são as derivadas (primeira e segunda ordem) baseadas no filtro derivativo Savitzky-Golay, padronização normal da variável (SNV), eliminação de um mínimo constante, correção multiplicativa de sinal (MSC), média centrada e auto-escalamento. Nos pontos que se seguem será apresentada a teoria relativamente a cada um deste pré-processamentos:

- Correção multiplicativa de sinais (MSC)

O pré-processamento MSC é provavelmente o mais utilizado para eliminar os efeitos multiplicativos de sinal, no caso da espectroscopia de NIR, o efeito da dispersão da luz na matriz dos dados. Este processamento baseia-se na correção de desvios que possam existir na linha de base dos diferentes espectros, através da comparação destes com um espectro de referência [32]. Normalmente este espectro de referência é a média dos espectros usados para a calibração. O pré-processamento MSC consiste na aproximação do conjunto de espectros a um ajuste polinomial (1ª ordem, 2ª ordem...), utilizando o espectro de referência, conforme a equação 3. Após este ajuste, os espectros são corrigidos tendo por base o ajuste polinomial utilizando a equação 4 [31].

$$x_{org} = b_o + b_{ref,1}x_{ref} + e \quad (3)$$

$$x_{corr} = \frac{x_{org} - b_0}{b_{ref,1}} \quad (4)$$

Em que x_{org} -espectro original da amostra, x_{ref} -espectro de referência, e -parte não modelada, $b_{ref,1}$ -parâmetro escalar de referência (interceção) e b_0 - parâmetro escalares (declive) e x_{corr} -espectro corrigido.

- Padronização normal da variável (SNV)

O pré-processamentos SNV, tal como o MSC, é utilizado para diminuir as interferências provocadas pelos efeitos devido à dispersão. No entanto, neste processamento não é necessário um espectro de referência. No SNV a correção dos espectros é realizada através da média dos espectros e do desvio-padrão, conforme a equação 5 [31].

$$x_{corr} = \frac{x_{org} - a_0}{a_1} \quad (5)$$

Em que x_{org} -espectro original da amostra, x_{corr} -espectro corrigido, a_0 -média do espectro da amostra e a_1 -desvio padrão do espectro da amostra.

- Eliminação de um mínimo constante (COE)

O COE é utilizado para remover efeitos na linha de base e consiste em remover uma constante a todo o espectro. Esta constante corresponde ao mínimo de cada espectro. A equação 6 traduz matematicamente este pré-processamento.

$$x_{corr} = x_{org} - \min(x) \quad (6)$$

Em que x_{org} -espectro original da amostra, x_{corr} -espectro corrigido e $\min(x)$ corresponde ao mínimo do x_{org} .

- Primeira e segunda derivada baseada no filtro derivativo Savitzky Golay

As derivadas são utilizadas para remover os efeitos multiplicativos e aditivos da dispersão que existam na linha de base [31]. As curvas produzidas através da derivada mantêm aspetos quantitativos dos dados originais. O método mais utilizado para a derivação numérica é a suavização polinomial Savtizky-Golay [31] [33].

O método de Savtizky-Golay ajusta um polinómio ao ponto central de uma janela simétrica de dados. Quando os parâmetros do polinómio são determinados, é possível calcular a derivada para o ponto central. Este processo é aplicado a todos os pontos e o grau do polinómio indica a ordem da derivada [31].

- Média Centrada

O pré-processamento da média centrada, é provavelmente dos pré-processamentos mais utilizados e consiste em transferir os dados para a origem do espaço multivariado onde estes irão, posteriormente, ser analisados. Este pré-processamento é realizado subtraindo a cada espectro a média dos espectros do conjunto de dados. Na equação 7 está representada a equação matemática que traduz o pré-processamento [34].

$$x_{corr} = x_{org} - \bar{x} \quad (7)$$

Em que x_{corr} -espectro corrigido, x_{org} -espectro original da amostra e \bar{x} -média dos espectros.

- Auto-escalamento

Auto-escalamento tem como objetivo remover a influência dos espectros com diferentes escalas. Para tal, divide-se a média centrada pelo desvio padrão dos dados, conforme representado na equação 8 [33].

$$x_{corr} = \frac{x_{org} - \bar{x}}{s} \quad (8)$$

Em que x_{corr} -espectro corrigido, x_{org} -espectro original, \bar{x} -média dos espectros e s -desvio padrão dos dados.

2.5.2 Análise de componentes principais (PCA)

O PCA é um método de análise de dados que permite estabelecer relações entre variáveis a partir de um conjunto complexo de dados. O principal objetivo do PCA é reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados mantendo a máxima variância possível [35].

Para a elaboração de modelos PCA utilizam-se vetores de base ortogonal, os *loadings*. Os componentes principais (PC) representam as direções onde a variância estatística é mais significativa e além disso permitem eliminar os componentes associados a ruído no sinal, o que reduz erros associados à medição [33]. O PCA permite construir um modelo empírico matemático da matriz X , ou seja, a matriz dos dados, como representado na equação 9 [28].

$$X = T_k \cdot V_k^T + \varepsilon \quad (9)$$

A matriz T_k representa a matriz dos *scores*, matriz V_k representa a matriz dos *loadings* (valores singulares à direita) e ε a variância não explicada. A matriz dos *scores* tem dimensões de $n \times k$, em que n é o número de amostras e k é o número de componentes principais, por sua vez a matriz dos *loadings* tem dimensões de $m \times k$, em que m é o número de variáveis da matriz original [33].

Uma vez que existem diferentes variáveis num conjunto de dados é esperado que para cada variável surja um PC. O primeiro PC é aquele que explica a maior variância do conjunto

amostral, sendo que o seguinte já explica menos variância que o anterior e assim sucessivamente [33]. O número de PC está limitado ao número de variáveis existentes no conjunto de dados, sendo que quando se utilizam todos os componentes principais toda a variância é explicada.

Para se obter os PCs utiliza-se o método de decomposição em valores singulares (SVD). Através desta decomposição obtêm-se os *loadings* da matriz X utilizando a matriz da covariância (COV). O algoritmo simplificado do PCA consiste em [33] [34] :

1. Obter a matriz da covariância dos dados:

$$COV = \frac{X \cdot X'}{n - 1} \quad (10)$$

2. Para se obter os vários valores singulares, sendo S os valores singulares, L os valores singulares à esquerda e V^T os valores singulares à direita aplica-se o SVD à matriz COV, (note-se que T em índice superior significa transposição da matriz):

$$L \cdot S \cdot V^T = SVD (COV) \quad (11)$$

3. Assumindo-se que os *loadings*, P , da matriz X , são iguais a V^T , para se obter os *scores*, T , multiplicam-se os *loadings* pela matriz dos dados:

$$T = X \cdot P \quad (12)$$

2.5.3 Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS)

O método PLS tem apresentado grande relevância entre os métodos quimiométricos. Este método é utilizado em múltiplas áreas científicas que incluem a química, medicina, bioinformática, farmacêutica, entre outras [37]. O PLS é o método de análise mais utilizado na espectroscopia de NIR devido à qualidade dos modelos obtidos e facilidade de implementação [38]. Contudo, dados que não contenham informação relevante podem condicionar o resultado dos modelos de calibração devido à não uniformidade da importância de variáveis ou zonas espectrais [30].

O princípio do método PLS é estabelecer uma relação entre uma matriz de dados com uma matriz de referência, esta relação é feita tendo por base o conceito de variáveis latentes. A suposição inerente a todos os métodos gerados é que existe um conjunto pequeno de variáveis latentes que explica a uma parte significativa da variância dos dados [37]. O PLS cria um conjunto de *scores* ortogonais maximizando a covariância entre um conjunto de variáveis [39].

A matriz dos dados pode ser representada pelos *scores* e pelos *loadings*, o mesmo acontece com a matriz de referência. Na equação 13 está representada a matriz dos dados, X , e na equação 14 a matriz dos valores de referência, Y , nas suas decomposições nos respectivos *scores*, *loadings* e partes não modeladas [39].

$$X = T \cdot P^T + E \quad (13)$$

$$Y = U \cdot Q^T + F \quad (14)$$

Em que T (sem ser em índice) é a matriz dos *scores* dos dados, P é a matriz dos *loadings* dos dados, E são os resíduos da matriz dos dados, U é a matriz dos *scores* dos valores de referência, Q é a matriz dos *loadings* dos valores de referência e F são os resíduos da matriz dos valores de referência. Na equação 15 é apresentada a relação entre U e T [40].

$$U = T \cdot B + H \quad (15)$$

Em que B é a matriz diagonal que estabelece a relação entre U e T e H os resíduos resultantes.

O cálculo utilizado para construir um modelo PLS pode ser baseado no algoritmo do NIPALS. O algoritmo é inicialmente aplicado a um conjunto de espectros que correspondem à calibração, sendo que o algoritmo simplificado é o seguinte [36] [41] [42]:

1. Como primeira hipótese admite-se que a matriz dos *scores* da matriz de referência é a própria matriz de referência:

$$U = Y \quad (16)$$

2. Em seguida calcula-se o vetor dos pesos, W ;

$$W = (U^T \cdot X)^T \quad (17)$$

3. Após ter W é possível calcular os *scores* da matriz dos dados:

$$T = X \cdot W \quad (18)$$

4. Após ter os *scores* é possível calcular os *loadings* da matriz de referência:

$$Q = (T^T \cdot Y)^T \quad (19)$$

5. Após ter os *loadings* recalcula-se os *scores* da matriz de referência:

$$U = Y \cdot Q \quad (20)$$

6. Compara-se a matriz U obtida no ponto 5 com o inicialmente arbitrado no ponto 1 e realiza-se a etapa 2 a 5 até haver convergência. Este passo só é necessário ser efetuado se a matriz dos dados de referência contiver mais do que uma variável de referência, caso contrário o algoritmo prossegue para o passo seguinte;
7. Finalmente calculam-se os *loadings* da matriz dos dados:

$$P = \left(\frac{T^T \cdot X}{T^T \cdot T} \right)^T \quad (21)$$

8. Após obter todos os *scores* e *loadings* retira-se às matrizes X e Y os componentes das regressões:

$$X = X - T \cdot P \quad (22)$$

$$Y = Y - \frac{U' \cdot T}{T' \cdot T} T \cdot Q^T \quad (23)$$

9. Repete-se este processo para o número de variáveis latentes pretendidas.

Após obter o modelo na etapa de calibração é necessário validar. A validação consiste na aplicação do modelo a um conjunto de espectros de validação. Sendo que esta validação normalmente é avaliada por dois parâmetros, a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE_x), e o coeficiente de determinação (R²) [43]. Espera-se que o valor de RMSE_x seja o mais baixo possível e o valor do R² mais elevado possível. Para calcular o RMSE_x utiliza-se a equação 24 [43].

$$RMSE_x = \sqrt{\frac{\sum (y_{prev} - y_{ref})^2}{N}} \quad (24)$$

Em que y_{prev} - valor previsto pelo modelo, y_{ref} - valor de referência e N - o número de amostras e x depende do conjunto utilizado, podendo ser “C” para o conjunto de calibração e “P” para o conjunto de validação.

O coeficiente de determinação entre os valores previstos pelo modelo e pelos valores de referência é calculado pela equação 25 [44].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_{prev} - y_{ref})^2}{\sum (y_{ref} - \bar{y}_{ref})^2} \quad (25)$$

Em que \bar{y}_{ref} corresponde à média dos valores de referência.

A calibração é a etapa mais importante para o desenvolvimento de um modelo quimiométrico, pelo que uma seleção adequada da zona espectral permite aumentar a eficiência da calibração. Isto implica que existam diversos métodos que permitem realizar esta seleção. O facto de se utilizarem todas as zonas do espectro pode-se estar a considerar zonas espectrais onde a informação não seja relevante e afete significativamente o modelo. Modelos como o PLS intervalar (iPLS), *forward iPLS* (fiPLS) e PLS sinérgico (siPLS) permitem fazer uma seleção de intervalos do espectro, uma vez que os intervalos escolhidos são aqueles que apresentem os menores erros, ou seja o menor RMSE e o maior R² [45].

- **PLS intervalar (iPLS)**

O método iPLS consiste em dividir o espectro em intervalos equidistantes e desenvolver modelos de regressão PLS para cada intervalo usando o mesmo número de variáveis latentes. Ou seja, o iPLS desenvolve um modelo para cada intervalo espectral e compara o erro dos modelos, permitindo assim selecionar os intervalos que apresentam um menor erro [43].

- **Forward iPLS (fiPLS)**

Da mesma forma que no iPLS, o espectro é dividido em intervalos de igual dimensão e são desenvolvidos modelos PLS para cada intervalo. O intervalo em que o erro for menor é selecionado e é posteriormente combinado com os restantes, e são desenvolvidos novamente modelos PLS agora na combinação dos intervalos. Os intervalos que são selecionados para construir o modelo são aqueles que apresentam valores de erro mais baixo [45].

- **PLS sinérgico (SiPLS)**

O siPLS é uma expansão do iPLS, uma vez que tal como no iPLS o espectro é dividido em intervalos equidistantes, contudo os intervalos são combinados com um número pré-definido de intervalos a combinar, 2, 3, 4 ou mais, todas as combinações possíveis de intervalos são testadas. A combinação escolhida é a que apresentar o RMSE mais baixo [46].

2.5.4 Redes neuronais artificiais (ANN)

As ANN foram desenvolvidas na tentativa de simular um sistema neuronal biológico através da combinação de elementos simples computacionais, os neurónios, num sistema altamente interligado esperando que através da auto-organização e aprendizagem surgissem fenómenos complexos como a inteligência [47]. As ANN possuem grande capacidade de classificação e reconhecimento de padrões e além disso são capazes de aprender e generalizar a partir da experiência [48]. As ANN tem sido cada vez mais utilizadas na resolução de problemas complexos que exijam previsão, classificação e controlo [49]. No entanto, antes de serem aplicadas na resolução de problemas estas têm de ser previamente treinadas [50].

Do ponto de vista matemático uma representação simplificada de uma rede neuronal é como se esta funcionasse como uma caixa-negra em que são recebidos vários dados de entrada, são processados e é produzida uma resposta de saída. No entanto, a caixa-negra é um sistema muito complexo e difícil de analisar pelo que impede saber o que torna as ANN diferentes em relação a outros métodos [49].

As ANN são constituídas por diversos neurónios, que se organizam em camadas formando assim a rede neuronal. O conceito de neurónio corresponde a um instrumento de cálculo que contém funções matemáticas proporcionando uma única resposta ou uma saída para uma entrada de um vetor proveniente do exterior à rede ou de outro neurónio [50].

Na figura 5 está representado um esquema de um neurónio artificial.

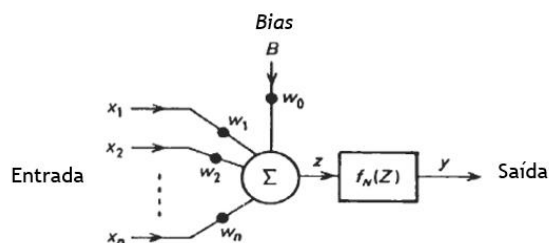


Figura 5 - Esquema de um neurónio artificial.

O neurónio funciona como uma função não linear, parametrizada em que os parâmetros, chamados de variáveis de saída dependem das variáveis de entrada, da respetiva ponderação dos pesos e do parâmetro *bias*. O parâmetro *bias* é um peso adicionado aos parâmetros de entrada e toma sempre o valor de 1 [49].

A equação matemática que traduz a função fornecida pelos neurónios está apresentada na equação 26 [49].

$$y = f(\sum w_i \cdot x_i + w_0) \quad (26)$$

Em que y corresponde aos valores de saída do neurónio, f -função não-linear, x_i -valores de entrada do neurónio, w_i -peso de cada entrada e w_0 -peso do parâmetro *bias*.

A rede neuronal pode conter várias camadas, sendo que cada camada pode apresentar um número diferente de neurónios e além disso o tipo de ligação entre neurónios pode ser diferente. Tudo isto combinado dá origem à arquitetura da rede neuronal. Esta tem como objetivo definir a estrutura, topologia e conexões da rede. Além da arquitetura, as redes neuronais também diferem na direção de como a informação é processada. No caso da rede *feedforward* a informação apesar de fluir pelas diferentes camadas apenas é trocada no sentido dos neurónios de entrada para os neurónios de saída e nunca destes para os de entrada. No caso da rede neuronal não ser do tipo *feedforward* a informação pode fluir noutras direções [50]. As ANN mais frequentemente utilizadas são do tipo *feedforward* multicamada. Neste tipo de ANN existe uma multicamada oculta que pode conter várias camadas de neurónios [49].

Contudo para obter os parâmetros da rede é necessário treinar a rede neuronal. Normalmente, a relação entre as variáveis é do tipo não linear e a função não é conhecida, apesar de em alguns casos através de medições alguns dos pontos desta sejam conhecidos. Pelo que se pode treinar a rede utilizando os dados de entrada e dados de saída, sendo que a rede deve ser otimizada de maneira a se obter o valor dos pesos para quais o erro é o menor possível [49].

O método mais utilizado para treinar as ANN é o *backpropagation* (BP). Este consiste em ativar a rede para esta produzir uma resposta, e em seguida avaliar o erro. Conforme o erro, a rede

é modificada desde os neurónios da camada de saída até atingir os neurónios da camada de entrada e modificar o valor dos parâmetros [51]. Durante o treino da rede os pesos são calculados pela equação 27 [49].

$$\Delta w_{ji}(t) = -\eta \frac{\partial E_r}{\partial w_{ji}} + \mu \Delta w_{ji}(t-1) \quad (27)$$

Em que, w -parâmetro do peso, i -unidade de entrada, j -unidade de saída, η -taxa de aprendizagem, μ -constante de momento, E -erro, t -iteração.

3 Materiais e Métodos

3.1 Impregnação de papel decorativo

A impregnação de papel decorativo, em laboratório, consiste na impregnação de folhas A4 (21×30 cm²) de papel branco com a formulação da resina MF, utilizando um rolo para tal. O papel utilizado na impregnação possui uma gramagem de 80 g·cm⁻². A primeira etapa da impregnação é a preparação da formulação da resina que é utilizada nos dois banhos. A formulação da resina é constituída pela resina MF, água, endurecedor, desmoldante, humectante, anti-sujidade e anti-bloqueador. Adiciona-se água à resina para diminuir a sua viscosidade e facilitar a impregnação do papel. O humectante permite que a resina molhe mais facilmente o papel. O endurecedor tem como objetivo acelerar o processo da cura. O anti-bloqueador permite que durante a armazenagem as folhas não adiram entre si. Por fim, a adição do anti-sujidade é para evitar a adesão de pó e sujidade presente no ar à superfície das folhas [52].

No primeiro banho a folha de papel é impregnada em ambos os lados e posteriormente procede-se à secagem a 140 °C durante o tempo necessário de modo a obter o RC pretendido para o primeiro banho. No segundo banho procede-se à impregnação de apenas a face frontal do papel impregnado. Da mesma forma que no primeiro banho, procede-se à secagem a 140 °C e ajusta-se o tempo de secagem de maneira a obter os valores de RC e VC pretendidos [53].

3.2 Teor de resina (RC) e Teor de voláteis (VC)

Para cada papel determina-se o RC após cada banho e o VC após o último banho. Na tabela 1 estão presentes os valores de referência definidos pela empresa para o teor de resina e o teor de voláteis na impregnação de papel decorativo.

Tabela 1 - Valores de referência para o teor de resina e teor de voláteis em cada banho de impregnação.

Banho	RC (%(m/m))	VC (%(m/m))
1º	[38 42]	Não se mede
2º	[55 57]	[6 7]

O teor de resina é a percentagem de resina que o papel reteve após a impregnação de cada banho. O RC₁ é obtido pela diferença de massa da folha de papel sem impregnar

(m_i) e a massa da folha de papel impregnada no primeiro banho após a secagem (m_1), utilizando a equação 28.

$$RC_1 = \frac{m_1 - m_i}{m_1} \times 100 \quad (28)$$

O RC_2 por outro lado é a diferença de massa da folha de papel sem impregnar (m_i) e a massa da folha de papel impregnado no segundo banho após a secagem (m_2), utilizando a equação 29.

$$RC_2 = \frac{m_2 - m_i}{m_2} \times 100 \quad (29)$$

A análise do VC é somente realizada após a impregnação no segundo banho. Para determinar o teor de compostos voláteis corta-se uma rodela do papel com 11,3 cm de diâmetro, sendo que posteriormente, esta sofre um processo de secagem a 160 °C durante 5 minutos. A diferença de massa da rodela antes da secagem (m_{R1}) e após a secagem (m_{R2}) é que indica a quantidade de voláteis do papel impregnado, conforme a equação 30.

$$VC_2 = \frac{m_{R1} - m_{R2}}{m_{R1}} \times 100 \quad (30)$$

Conforme os valores de RC e VC obtidos para ambos os banhos existem procedimentos que se podem adotar para otimizar os valores que se pretendem atingir em relação ao valor de RC pretendido, $RC_{referência}$ ou em relação ao valor de VC pretendido, $VC_{referência}$. Procedimentos esses que se encontram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Procedimento a adotar para otimizar o valor de RC e VC.

Parâmetro	Procedimento
$RC > RC_{referência}$	Aplicar menor quantidade de resina no próximo papel a impregnar
$RC < RC_{referência}$	Aplicar maior quantidade de resina no próximo papel a impregnar
$VC > VC_{referência}$	Aumentar o tempo de secagem na secagem após o 2º banho
$VC < VC_{referência}$	Diminuir o tempo de secagem na secagem após o 2º banho

3.3 Espectroscopia de infravermelho próximo aplicada ao papel

A espectroscopia de NIR teoricamente pode ser aplicada para determinar características do papel impregnado, como o RC e o VC, uma vez que resina que é aplicada durante a impregnação é constituída por ligações moleculares que são observadas na região NIR. Atualmente esta determinação é realizada fora de linha pelo método tradicional de pesagens que requer algum tempo para a análise. Utilizando a espectroscopia de NIR juntamente com os métodos

quimiométricos seria possível implementar em linha um modelo para monitorizar a qualidade do papel de forma mais rápida.

Experimentalmente pretende-se adquirir espectros de papéis impregnados com uma gama mais alargada do que aquela pré-definida em termos de qualidade do papel (RC e VC). Desta forma é possível construir modelos que tenham uma gama de propriedades usadas na calibração maior do que a gama de análise à qual estarão sujeitos.

3.3.1 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado para a aquisição dos espectros de papel impregnado foi um espectrofotómetro Matrix-F da *Bruker* com um detetor TE-InGaAs e uma sonda de refletância QR400-7-VIS-BX 400 μm 2 m Vis/NIR da Ocean Optics. Para a aquisição do espectro de fundo foi utilizado um circuito ótico fechado do equipamento que liga diretamente a fonte de luz ao detetor. O *software* utilizado para aquisição dos espectros foi o OPUS 6.5 da *Bruker* e antes da análise dos espectros, estes foram convertidos de espectros de refletância para espectros de absorbância. A análise quimiométrica foi realizada utilizando o pacote gratuito iToolbox disponível para Matlab [36]. O espectrofotómetro adquiriu espectros entre o comprimento de onda 12 000 cm^{-1} e os 4 000 cm^{-1} . O espectrofotómetro permite adquirir os espectros utilizando diferentes condições pelo que inicialmente foi realizado um estudo sobre as condições de aquisição a usar. Essas condições estão descritas no subcapítulo que se segue.

3.3.2 Estudo das condições de aquisição dos espectros

O espectrofotómetro usado neste trabalho permite várias configurações para a aquisição dos espectros, pelo que inicialmente realizou-se um estudo das condições ideais para a aquisição de espectros em papel branco impregnado e papel industrial. Os parâmetros estudados foram a resolução, número de scans ganho.

As condições estudadas, para cada parâmetro foram as seguintes:

- Resolução: 8, 16, 32, 64 cm^{-1} ;
- Número de scans: 32, 64, 128, 256;
- Ganho: A, B, C, Ref.

3.3.3 Aquisição de espectros

Após o estudo dos parâmetros de aquisição procedeu-se então à aquisição de espectros laboratoriais e industriais. A aquisição dos espectros do papel impregnado utilizados para a construção de modelos RC₁ e RC₂ foi realizada após a secagem dos papéis, no respetivo banho, e a aquisição dos espectros utilizados no modelo do VC foi realizada após o corte da rodela que serviu para a sua determinação. No caso do papel industrial apenas são adquiridos espectros para o modelo RC₂ e VC devido a só ter sido possível adquirir papel industrial após o fim da linha

de produção e não a meio. Para cada papel e rodela são adquiridos 3 espectros em 3 pontos diferentes de modo a que estes sejam os mais representativos do papel. Em alguns casos foram adquiridos mais do que 3 espectros devido à presença de uma grande variabilidade visual entre espectros.

Para a construção do modelo NIR do RC₁ foram adquiridos espectros de 108 papéis impregnados laboratorialmente o que correspondem a um total de 319 espectros, após remoção de valores aberrantes (*outliers*), sendo a gama de RC₁ entre 34,74 %(m/m) e 48,74 %(m/m). No caso do RC₂ foram adquiridos espectros de 223 papéis, sendo que 116 correspondem a papéis laboratoriais e 107 correspondem a papéis industriais, sendo o total de espectros de 719. A gama de RC₂ esteve compreendida entre 50,05 %(m/m) e 58,55 %(m/m). Da mesma forma, para os VC adquiriram-se espectros de 232 papéis, sendo que 117 correspondem a papéis laboratoriais e 115 a papéis industriais, sendo o total de espectros de 719. A gama de VC analisada esteve entre 3,13 %(m/m) e 7,36 %(m/m).

3.3.4 Construção dos modelos

Inicialmente para se proceder à construção de um modelo quimiométrico é necessária a divisão dos dados em dois conjuntos: calibração e validação. No presente caso, esse conjunto de dados são os espectros adquiridos e foram divididos em 70 % calibração e 30 % validação.

Para a construção do modelo RC₂, inicialmente utilizaram-se os espectros adquiridos para cada amostra de folha A4. No entanto, verificou-se que a distribuição da resina não era uniforme e por isso verificaram-se diferenças significativas de espectros NIR em diferentes pontos da folha. De maneira a ter uma representatividade maior do espectro de NIR em relação ao valor de referência, optou-se por adquirir espectros de NIR das rodela, com área de 100 cm² da folha A4, em vez de apenas 3 espectros da folha toda. O valor de referência do RC₂ foi calculado usando a equação 31.

$$RC_2 = \frac{m_{R1} - m_g}{m_{R1}} \times 100 \quad (31)$$

Em que m_g é a massa da rodela seca calculada com base na gramagem.

3.3.5 Remoção de *outliers*

A remoção de *outliers* foi efetuada em dois momentos: 1) antes da criação de modelos PLS, e por isso removeram-se apenas espectros NIR atípicos e 2) após a calibração de modelos PLS para remover conjuntos de espectros que não seriam identificados pelo valor de referência.

No momento 1) aplicou-se um PCA a cada conjunto de espectros que seriam utilizados para a construção dos modelos, ou seja, ao conjunto dos espectros RC₁, ao conjunto de espectros RC₂ e ao conjunto de espectros VC. Também se traçou uma representação dos scores do PC1 em função dos scores do PC2 de maneira a identificar *outliers*. O critério utilizado para a remoção de

outliers nos espectros foi a distância mahalanobiana, que foi definida como sendo 6 desvios-padrões e foram utilizadas 10 variáveis latentes.

Além disso, no momento 2) calculou-se a distribuição cumulativa do erro, ou seja, a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o valor de referência. Identificaram-se como *outliers* do Y as amostras para qual o erro se encontrava nos 1 % de valores menos prováveis de uma distribuição normal, considerando um grau de significância de 1 %. De maneira a verificar a remoção dos *outliers* em termos da consistência matemática, fez-se um teste à variância e um teste à média dos valores referência dos dados, com um grau de confiança de 99 %. Após este teste verificou-se que conjunto inicial e ao conjunto após a remoção dos *outliers* obtiveram uma média e variância estatisticamente similares, pelo que se considera que esta remoção não retirou informação relevante ao modelo. Para o conjunto RC1, conjunto RC2 e conjunto VC eliminaram-se, respetivamente, 5, 17 e 13 *outliers*. A remoção dos *outliers*, quer no X quer no Y , foi realizada de modo que a esta representasse no máximo 2 % do total dos dados, tal como sugerido em [54].

3.3.6 Métodos de seleção de comprimentos de onda

Uma das etapas na construção de modelos PLS é a seleção do pré-processamento, seleção das gamas usadas para a construção do modelo e a escolha das variáveis latentes. De forma a seleccionar o pré-processamento e as gamas que permitem obter os melhores resultados criaram-se modelos baseados em fiPLS, sendo que estes foram criados utilizando um número diferente de intervalos, sendo estes, 5, 10, 15, 20 e 25 intervalos, para cada pré-processamento. Os modelos obtidos são posteriormente avaliados através do cálculo do RMSE_x, RMSE_{xM} (raiz quadrada do erro médio quadrático usando as médias dos valores previstos) e sendo que o pré-processamento e as gamas escolhidas são aqueles que proporcionam valores mais altos de R^2 e os valores mais baixos dos outros dois parâmetros. O número de variáveis latentes seleccionadas é aquele que quando realizada uma distribuição cumulativa do erro da raiz quadrada do erro médio quadrático da validação usando as médias dos valores previstos (RMSE_{PM}) esta atinja os 75 % de valores mais prováveis de uma distribuição normal. Este método foi seleccionado por ser o mesmo que é utilizado no software OPUS, o *software* utilizado para a aquisição de modelos.

Como já referido, os modelos obtidos tanto para o conjunto de calibração como para o conjunto de validação foram avaliados através do RMSE_x e RMSE_{xM}. O conjunto de validação pode ser avaliado através da raiz quadrada do erro médio quadrático da validação (RMSE_P) ou RMSE_{PM} e o conjunto de calibração pode ser avaliado utilizando a raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada (RMSE_{CV}) ou a raiz quadrada do erro médio quadrático da calibração usando a média dos valores previstos (RMSE_{CM}). O RMSE_P é calculado utilizando a equação 24. Quando o modelo é avaliado pelo RMSE_{PM} ou pelo RMSE_{CM} a equação utilizada é a equação 32.

$$RMSE_{xM} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{y}_{prev} - y_{ref})^2}{N}} \quad (32)$$

Em x pode ser P ou C , consoante o conjunto é de validação ou calibração e o \bar{y}_{prev} corresponde à média dos valores previstos para cada amostra para cada conjunto de dados.

A construção de modelos na calibração pode ser avaliada pelo RMSECV. Este erro consiste em utilizar um espectro como teste e os restantes como calibração, e segue-se o procedimento até que todos os espectros tenham sido usados para teste. O RMSECV é calculado através da equação 33.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{I_c - 1} \sum_{i=1}^{I_c} (y_{prev} - y_i)^2} \quad (33)$$

Em que I_c -número de espectros no conjunto usado para teste.

Os pré-processamentos testados foram: SNV, MSC, 1ª derivada e 2ª derivada baseadas no filtro Savitzky-Golay, auto-escalamento, 1ª derivada combinada com SNV, média centrada, COE e um pré-processamento desenvolvido durante este estudo denominado de ajuste polinomial. Após cada pré-processamento é aplicado o pré-processamento de centralização das médias.

O pré-processamento ajuste polinomial foi construído devido ao facto de durante a aquisição dos espectros se ter verificado o aparecimento de um perfil polinomial na zona espectral entre os 7500 cm^{-1} e os 12000 cm^{-1} . Devido a isto, o pré-processamento ajuste polinomial consiste em aplicar um ajuste polinomial de 2º grau na zona espectral referida e posteriormente retirar este polinómio a toda a gama. Este pré-processamento é realizado para cada espectro. Na figura 6 está representado o resultado do pré-processamento ajuste polinomial quando este foi aplicado a um espectro.

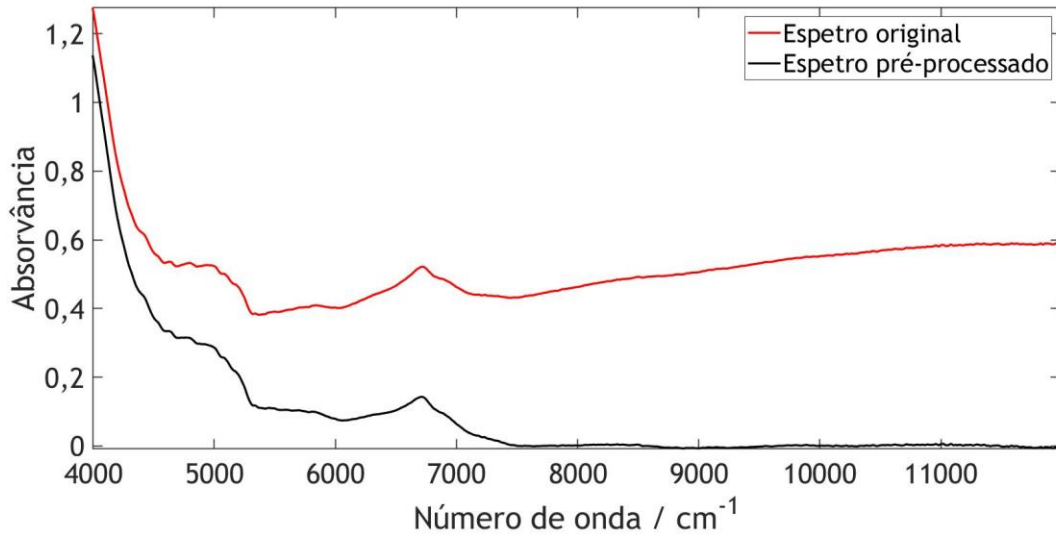


Figura 6 - Demonstração do pré-processamento ajuste polinomial.

3.4 Variabilidade da superfície do papel

Para analisar a variabilidade da superfície do papel utilizou-se um pórtico de mesa de alta precisão comandado por computador (PMAPCC) em conjunto com a sonda de refletância. O PMAPCC permite que a sonda se desloque em distâncias na ordem dos nanômetros e com elevada precisão. Além disso permite também que a sonda se desloque sobre o papel a diferentes velocidades. Na figura 7 está representado o esquema do sistema utilizado.

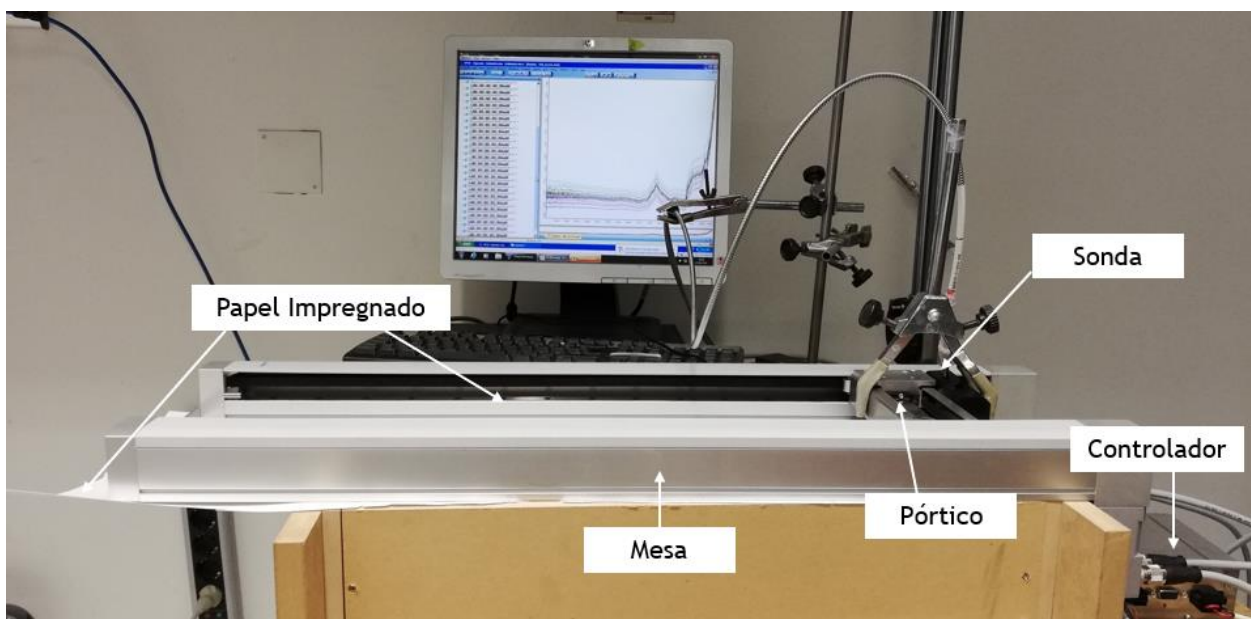


Figura 7 - Esquema do pórtico de mesa de alta precisão comandado por computador.

O pórtico permite percorrer a folha de papel impregnado com a sonda de NIR acoplada ao pórtico. A velocidade, aceleração e posição do pórtico sobre a superfície da folha de papel

impregnado são controladas por comandos de um computador. Ao mesmo tempo que o pórtilo com a sonda percorre uma área do papel, adquirem-se espectros de NIR representativos dessa área. Para fazer estes testes utilizaram-se folhas de papel impregnado industrialmente e realizaram-se dois testes. O primeiro teste consistiu na aquisição de espectros em diferentes posições na folha e o segundo consistiu em adquirir ao longo da folha de papel os 256 scans que são usados nos espectros para construção de modelos de NIR. Nesta análise a velocidade com a sonda se deslocou foi mantida constante a um valor previamente definido.

3.5 Distribuição da resina no papel laboratorial

De forma a analisar a qualidade da distribuição da resina durante o processo de impregnação foi realizado um teste em que se utilizaram corantes de diferentes cores. Ou seja, na formulação de resina adicionou-se um corante e posteriormente procedeu-se à impregnação das folhas de papel. A verificação da qualidade da distribuição da resina foi verificada visualmente e este teste foi apenas qualitativo.

4 Resultados e Discussão

O objetivo do trabalho consistiu na construção de modelos NIR para determinação do RC e VC de papel impregnado. Para a realização deste objetivo, inicialmente procedeu-se ao estudo das condições de aquisição dos espectros dos papéis, quer impregnados em laboratório quer papéis industriais. Fatores como a interferência do ruído e os erros aleatórios que advêm da própria aquisição do espectro podem ser minimizados através da otimização das condições de aquisição.

Para adquirir os espectros existem três variáveis que podem ser otimizadas no equipamento usado, sendo estas, o número de scans, o ganho e a resolução. O número de scans permite reduzir os erros aleatórios associados ao espectrofotômetro. O número de scans idealmente deveria ser o maior possível porque quantos mais forem adquiridos mais o ruído aleatório é minimizado devido à aplicação de médias ao número de scans. No entanto, quanto maior for o número de scans maior será o tempo de aquisição e por isso decidiu-se que o número de scans a utilizar seriam 256 o que corresponde a um tempo de análise aproximado de 1 min e 40 segundos para uma resolução de 16 cm^{-1} . O ganho é um parâmetro do equipamento e está relacionado com a amplificação interna do sinal elétrico. O espectrofotômetro usado permite selecionar quatro ganhos distintos, sendo eles o ganho A, ganho B, ganho C e o ganho Ref. Durante a realização desta dissertação não foi possível obter informação concreta acerca do que representa cada um destas designações do ganho. Para testar qual o ganho que otimiza a aquisição do espectro selecionou-se uma resolução e adquiriram-se espectros de um papel para os diferentes ganhos. Na figura 8 estão representados os espectros obtidos utilizando-se os diferentes ganhos.

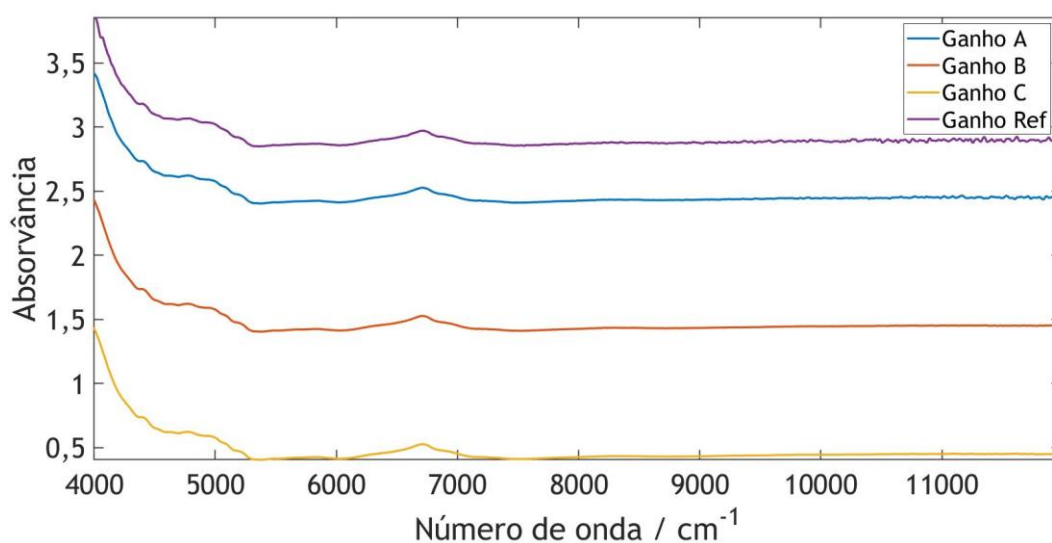


Figura 8 - Espectros com resolução de 16 cm^{-1} adquiridos com os diferentes ganhos do equipamento.

Através da análise dos espectros verifica-se que o ganho que amplifica menos intensamente o sinal é o ganho Ref, uma vez que quanto maior for a absorvância menor é a refletância e por consequência menos sinal chega ao detetor. Em seguida é o ganho A, posteriormente o ganho B e por último o ganho C. Tanto a amplificação do ganho Ref como a amplificação do ganho A implicam um valor elevado de absorvância próximo do valor 4, valor a partir do qual, segundo o fabricante do equipamento, poderá começar a existir saturação de sinal, pelo que foram descartados. Como o C era o que apresentava valores mais baixos de absorvância foi este o ganho selecionado.

Após selecionar os 256 scans e o ganho C, analisou-se qual a resolução a utilizar. A resolução é um parâmetro associado à construção do espectro, na medida que, quanto menor a resolução mais pontos constituem o espectro, contudo quando a resolução é relativamente baixa o ruído aumenta. Por outro lado, quanto maior for a resolução menos pontos irão constituir o espectro pelo que pode haver perda de informação relevante. De maneira a analisar o efeito da resolução na aquisição dos espectros, traçaram-se espectros de NIR do papel laboratorial utilizando 256 scans, ganho C em combinação com as diversas resoluções, sendo que as resoluções estudadas foram 8 cm^{-1} , 16 cm^{-1} , 32 cm^{-1} e 64 cm^{-1} . Na figura 9 estão representados espectros do mesmo papel e no mesmo ponto, adquiridos com diferentes resoluções.

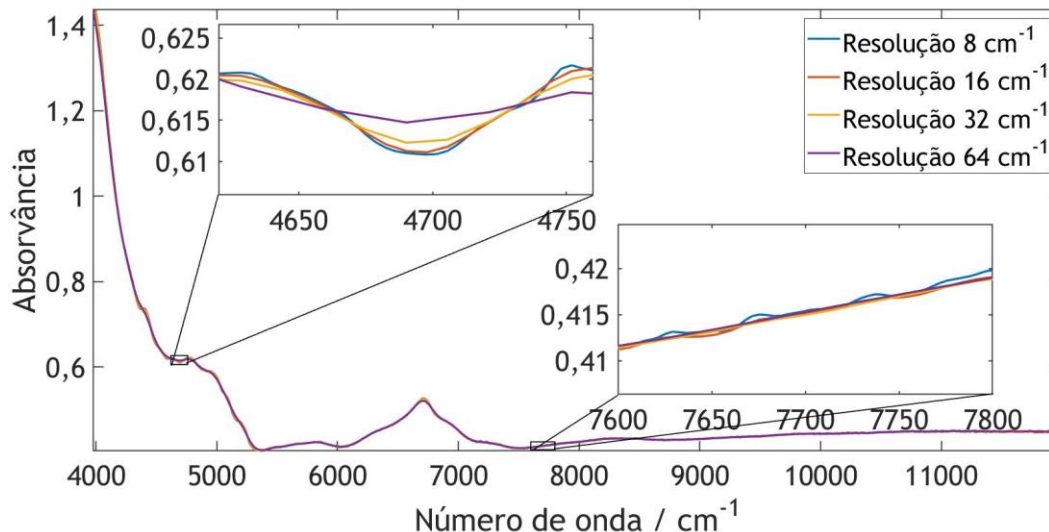


Figura 9 - Espectros de papel impregnado laboratorialmente adquiridos com resolução de 8 cm^{-1} , 16 cm^{-1} , 32 cm^{-1} e 64 cm^{-1} , ganho C e 256 scans.

Através da observação da figura 9, e analisando o intervalo espectral entre o número de onda 4600 cm^{-1} e 4750 cm^{-1} verifica-se que o espectro obtido utilizando a resolução de 64 cm^{-1} já indica uma perda de informação significativa, pois verifica-se visualmente que o pico não está tão definido quando em comparação com as outras resoluções. No entanto, analisando as restantes resoluções nota-se que a resolução de 32 cm^{-1} sugere também perda de informação.

Analisando, a zona espectral compreendida entre os 7600 cm^{-1} e 7800 cm^{-1} verifica-se que às resoluções de 8 cm^{-1} e 16 cm^{-1} está associado um maior ruído, pelo que, a resolução escolhida tem de compensar o ruído e a perda de informação, ou seja, tem de haver um equilíbrio entre estes dois parâmetros. Para tal, a resolução escolhida para a aquisição foi a resolução de 16 cm^{-1} , pois esta permite reduzir a perda de informação e ao mesmo tempo a interferência de ruído não é tão significativa como na resolução de 8 cm^{-1} . Em conclusão, as condições a definir para adquirir espectros de NIR de papel impregnado são: resolução de 16 cm^{-1} , 256 scans e ganho C. De referir, no entanto, que o espectro de fundo foi adquirido com um ganho Ref, uma vez que este é o único ganho que permite obter sinal do loop usado para obter o espectro de fundo. Este espectro de fundo foi adquirido na mesma com a resolução de 16 cm^{-1} e 256 scans.

Em seguida serão apresentados os modelos obtidos para a determinação do RC_1 , RC_2 e VC. O modelo RC_1 foi construído para determinar o teor de resina do papel após o 1º banho, da mesma forma o modelo RC_2 foi construído para determinar o teor de resina após o 2º banho. Por último, o modelo VC foi construído para determinar o teor de voláteis do papel.

4.1 Modelo RC_1

Na figura 10 estão representados os espectros que foram utilizados para a construção do modelo RC_1 , representados por uma gradação de cor segundo a gama de RC_1 em que estes se inserem.

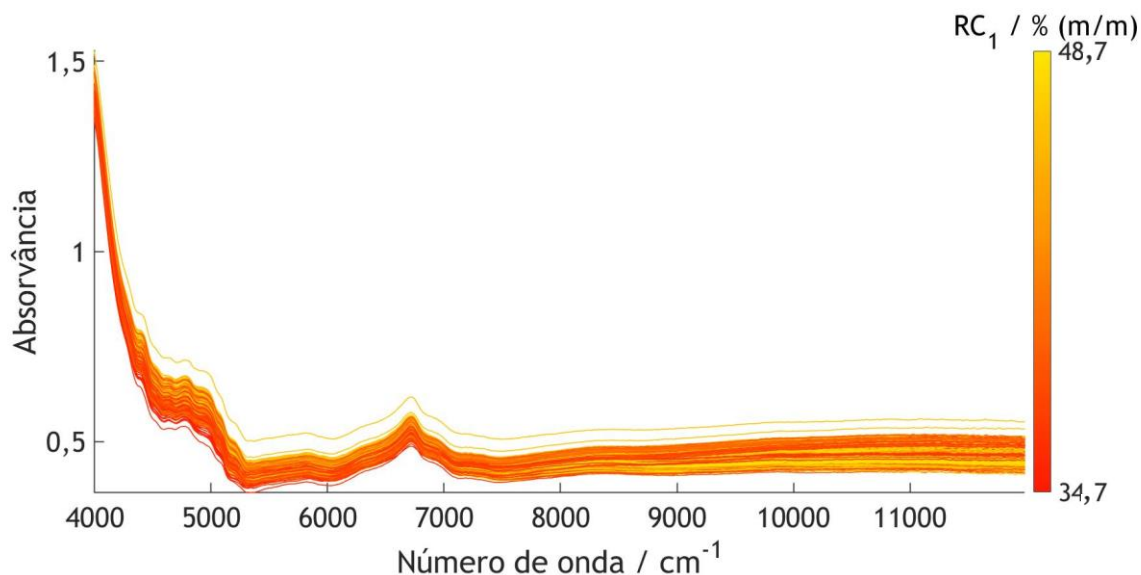


Figura 10 - Espectros utilizados para a construção do modelo RC_1 .

De modo a analisar a gama espectral em que a variância é maior, calcularam-se os *loadings*, obtidos através do PCA quando aplicado ao conjunto dos espectros. Na figura 11 estão representados os 3 primeiros *loadings* obtidos, e estes explicam 98,9 % da variância total. Estes *loadings* aqui apresentados foram obtidos tendo-se previamente pré-processados os espectros com SNV para eliminar erros que pudessem advir da dispersão de luz e de linhas de base.

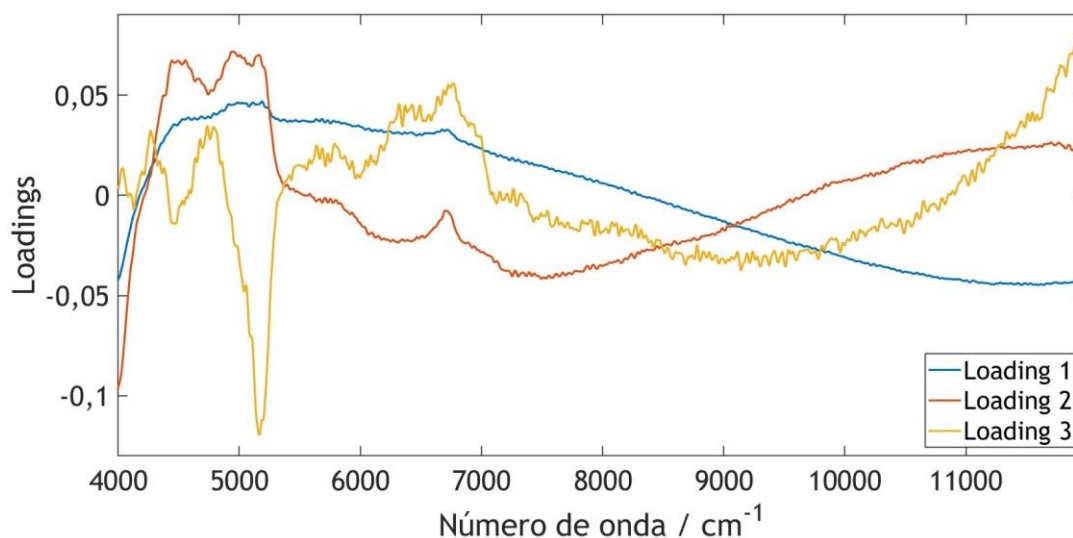


Figura 11 - Loadings resultantes da aplicação do PCA a espectros de RC1 pré-processados com SNV.

Os *loadings* permitem analisar quais as zonas dos espectros com maior variância. Através dos três primeiros *loadings* percebe-se que a zona espectral entre os 4500 cm^{-1} e os 5500 cm^{-1} é uma zona onde a informação é relevante e possivelmente será uma gama selecionada para a construção de modelos. No entanto, no *loading* do PC3 nota-se um ruído que poderá resultar dos limites das condições usadas. Possivelmente usando uma outra resolução ou condições, ou pré-processamento, que não foram aqui estudados, poder-se-ia ter eliminado este ruído.

De forma a avaliar qual o pré-processamento e as gamas a utilizar para a construção de um modelo de NIR do RC₁, procedeu-se à construção de modelos através da técnica fiPLS. Na tabela 3 são apresentados os valores do RMSECV, RMSEC, RMSEP e RMSEPM com os respetivos R², para cada pré-processamento, para a melhor divisão do número de intervalos (N^oint.).

Tabela 3 - Resultados do fiPLS obtidos para o modelo RC₁.

Pré-processamento	Calibração				Validação				N ^o int.
	RMSECV / % (m/m)	R ²	RMSEC / % (m/m)	R ²	RMSEP / % (m/m)	R ²	RMSEPM / % (m/m)	R ²	
1 ^a Derivada	2,02	0,29	1,58	0,57	1,69	0,55	1,34	0,74	25
Média centrada	2,03	0,28	1,51	0,61	1,90	0,43	1,47	0,68	5
Auto - escalonamento	2,05	0,27	1,50	0,61	1,90	0,43	1,45	0,69	5
MSC	2,08	0,24	1,26	0,73	1,87	0,45	1,45	0,69	25
SNV	2,03	0,29	1,56	0,58	1,73	0,53	1,45	0,69	20
1 ^a Derivada + SNV	1,99	0,30	1,63	0,54	1,71	0,53	1,38	0,72	5
2 ^a Derivada	1,99	0,31	1,67	0,52	1,86	0,45	1,53	0,65	10
COE	2,02	0,29	1,54	0,59	1,67	0,56	1,41	0,70	25
Ajuste polinomial	2,08	0,24	1,29	0,72	1,92	0,41	1,38	0,71	10

Os modelos de calibração e os modelos de validação foram avaliados de duas formas. Na calibração os modelos obtidos foram avaliados com e sem médias dos valores previstos. Como já referido, para cada amostra foram adquiridos 3 espectros em pontos distintos, no entanto, quando aplicado o modelo, os valores previstos pelo modelo diferem significativamente entre

si. Associa-se este facto à variabilidade que existe durante o processo de impregnação do papel o que posteriormente tem implicações nos modelos criados. De forma a reduzir a variabilidade dos valores previstos pelo modelo decidiu-se fazer a média destes de maneira a que a cada amostra correspondesse o valor previsto médio e não os três valores previstos. Analisando a tabela 3, esta divide-se em calibração e validação, nos dois casos são apresentados os valores de $RMSE_x$ e R^2 , para quando o modelo é representado com todos os valores previstos ou quando este é criado utilizando o valor médio dos valores previstos. Optou-se por representar os modelos obtidos quando se utiliza as médias devido à possibilidade de reduzir a variabilidade dos modelos. Verificou-se que para o conjunto utilizado na calibração, quando se utilizam as médias, o pré-processamento que permite obter melhores resultados é o pré-processamento MSC, contudo quando o modelo é aplicado ao conjunto de validação isto não se verifica. Assim, o pré-processamento selecionado para a construção do modelo foi aquele que apresentou menores erros de validação. Quando aplicado à validação, obtiveram-se melhores resultados usando a 1ª derivada como pré-processamento.

As gamas selecionadas pelo fiPLS, utilizando o pré-processamento 1ª derivada foram as seguintes: [5253 4945] cm^{-1} , [4304 3996] cm^{-1} , [5570 5261] cm^{-1} e [10368 10051] cm^{-1} . Estas gamas obtiveram-se quando o fiPLS foi aplicado dividindo a zona espectral em 25 intervalos. O número de variáveis latentes selecionadas foi de 2. Na figura 12 estão representados os valores de RC_1 previstos pelo melhor modelo obtido em função dos valores de referência.

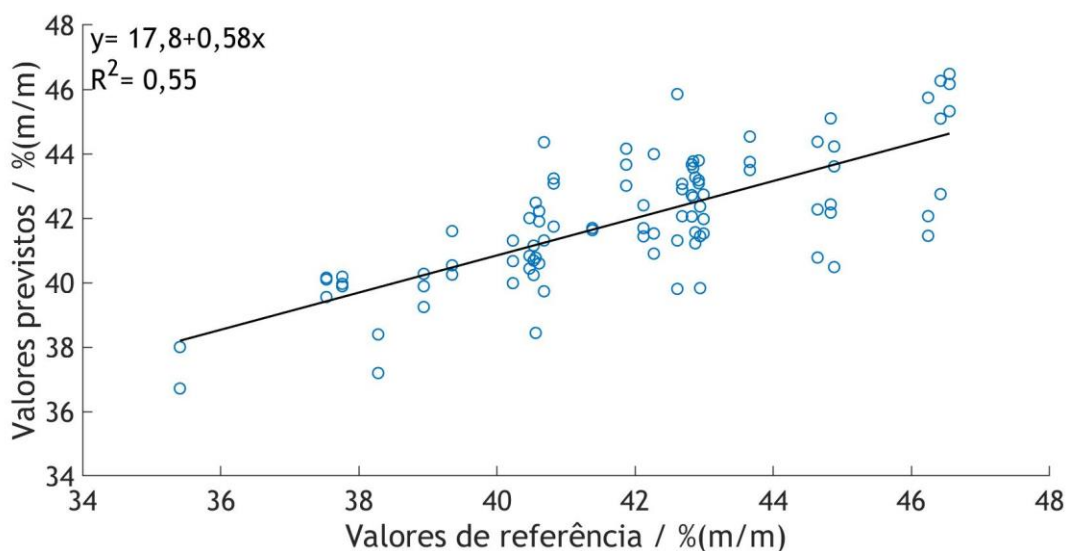


Figura 12 - Modelo obtido para o RC_1 , sem utilizar as médias dos valores previstos.

Na figura 13 estão os valores de RC_1 previstos em função dos valores de referência no caso de se utilizarem as médias dos valores previstos.

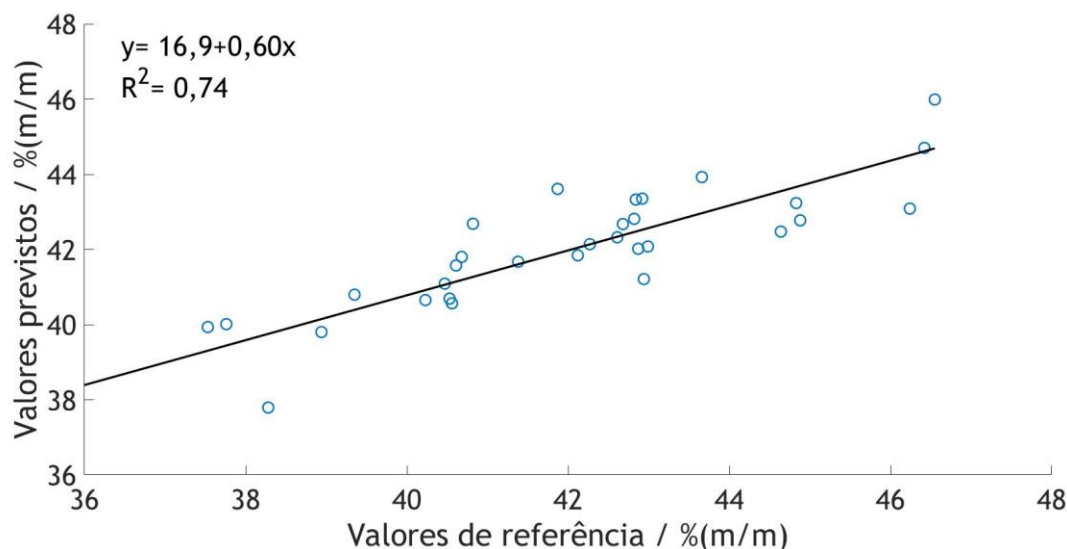


Figura 13 - Modelo obtido para o RC₁, com a utilização das médias dos valores previstos.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros do modelo obtido para o RC₁, quando se utilizam as médias e no caso de não se utilizarem.

Tabela 4 - Parâmetros do modelo obtido para o RC₁, quando se utiliza as médias dos valores previstos e sem a utilização das médias.

Parâmetros	Modelo sem médias	Modelo com médias
R ²	0,55	0,74
RMSEPM / %(m/m)	—	1,34
RMSEP / %(m/m)	1,69	—
Pré-processamento	1 ^a derivada	1 ^a derivada
LV	2	2
Erro por excesso / %(m/m)	4,79	2,40
Erro por defeito / %(m/m)	-3,68	-3,15

Analisando a tabela 4, verifica-se que a utilização das médias dos valores previstos, implica uma melhoria na resposta fornecida pelo modelo. O R² obtido, para o modelo quando se utilizou as médias dos valores previstos, foi de 0,74 sendo este um valor relativamente baixo e por outro lado o valor de RMSEPM de 1,34 %(m/m) está acima daquilo que se pretendia. O erro máximo obtido foi de 2,40 %(m/m), ou seja, o erro máximo entre o valor previsto pelo modelo e o valor de referência, além disso é superior à ordem de grandeza da gama do RC (ordem de grandeza 2%).

4.2 Modelo RC₂

Na figura 14 estão representados os espectros utilizados para a construção do modelo.

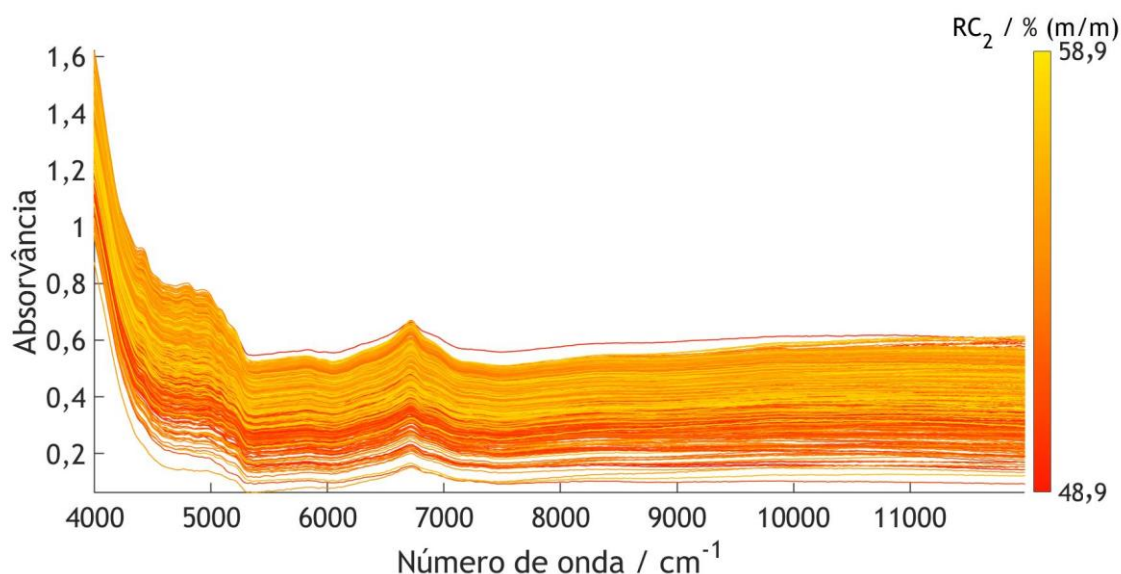


Figura 14 - Espectros utilizados para a construção do modelo RC₂.

De maneira a analisar a variância dos espectros e a estabelecer relações entre as variáveis aplicou-se um PCA ao conjunto de espectros. Os *loadings* que resultaram do PCA apresentavam interferência devido à dispersão da luz, pelo que se aplicou o pré-processamento SNV e se procedeu novamente à análise destes já processados. Na figura 15 estão representados os 3 primeiros *loadings* obtidos por PCA, quando aplicado ao conjunto de espectros do RC₂.

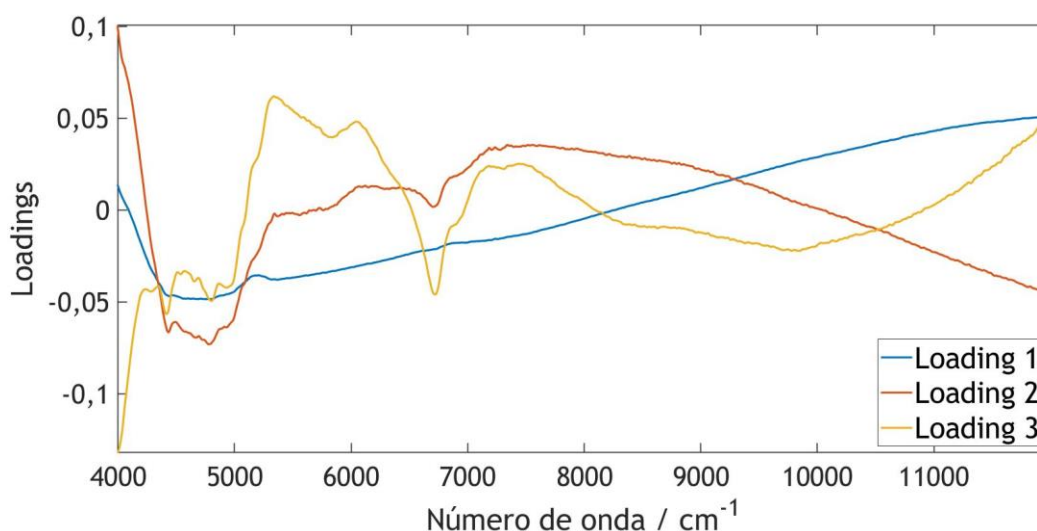


Figura 15 - Três primeiros *loadings* do PCA do conjunto de espectros RC₂, pré-processados com SNV.

Analisando os *loadings*, verificou-se que o primeiro *loading* aparenta apresentar algum efeito da dispersão da luz devido a ter um perfil que apresenta poucos picos. Analisando o segundo

loading e o terceiro loading constata-se que apresentam uma grande variância na gama entre os 4000 cm⁻¹ e os 7000 cm⁻¹, pelo que será uma zona onde existe informação relevante para a construção de um modelo de NIR. Na tabela 5 estão representados os RMSE_x e RMSE_{xM} com os respectivos R² para a calibração e para a validação.

Tabela 5 - Resultados do fiPLS obtidos para o modelo RC₂.

Pré-processamento	Calibração				Validação				N.Int
	RMSECV / % (m/m)	R ²	RMSEC / % (m/m)	R ²	RMSEP / % (m/m)	R ²	RMSEPM / % (m/m)	R ²	
1ª Derivada	1,28	0,46	0,90	0,73	1,32	0,41	1,14	0,53	5
Média centrada	1,27	0,46	0,94	0,71	1,33	0,40	1,13	0,54	5
Auto - escalonamento	1,27	0,46	0,96	0,69	1,35	0,38	1,15	0,52	5
MSC	1,27	0,47	0,92	0,72	1,32	0,41	1,13	0,54	5
SNV	1,32	0,42	0,93	0,71	1,36	0,37	1,21	0,47	5
1ª Derivada + SNV	1,27	0,47	0,90	0,73	1,30	0,42	1,19	0,49	20
2ª Derivada	1,39	0,36	1,13	0,57	1,37	0,36	1,21	0,47	20
COE	1,34	0,41	1,15	0,56	1,33	0,40	1,18	0,49	10
Ajuste polinomial	1,32	0,42	0,96	0,69	1,38	0,35	1,23	0,45	5

O pré-processamento selecionado para a construção do modelo foi, tal como no caso do RC₁, aquele que permitia melhores resultados quando aplicado ao conjunto de validação. Neste caso o pré-processamento selecionado foi o MSC, quando aplicado a uma divisão da gama espectral em 5 intervalos. As gamas selecionadas pelo fiPLs para construir o modelo estiveram compreendidas no intervalo [7182 5593] cm⁻¹. Este intervalo vai de acordo com a análise dos loadings por PCA que já indicava que esta zona seria uma zona com informação relevante. O número de variáveis latentes selecionadas para a construção do modelo foi de 9. Na figura 16 está representado o modelo obtido para o RC₂.

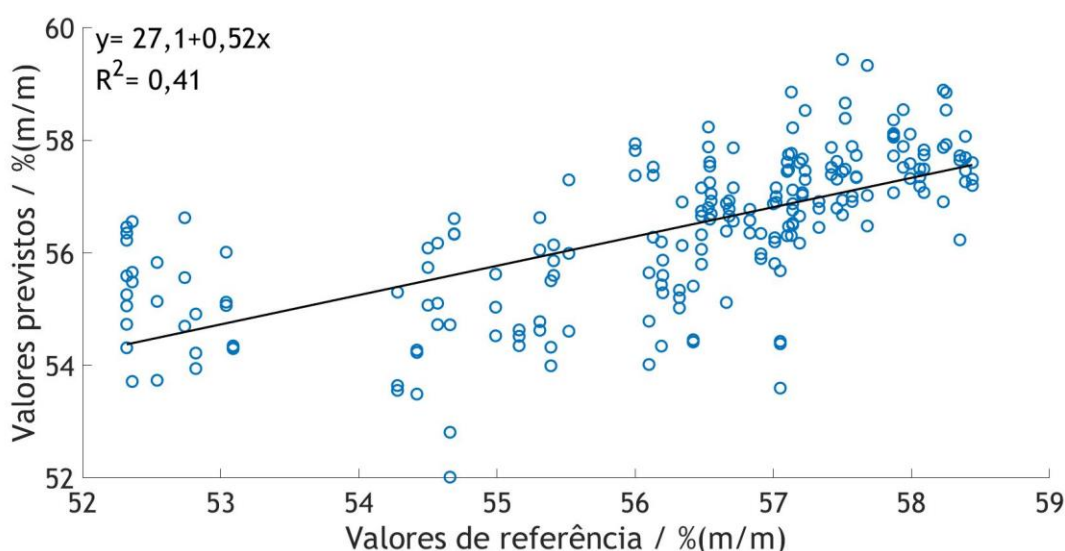


Figura 16 - Modelo obtido para determinação do RC₂, sem utilizar as médias dos valores previstos.

Na figura 17 está representado o modelo obtido caso se utilizam-se as médias dos valores previstos, para a construção do modelo.

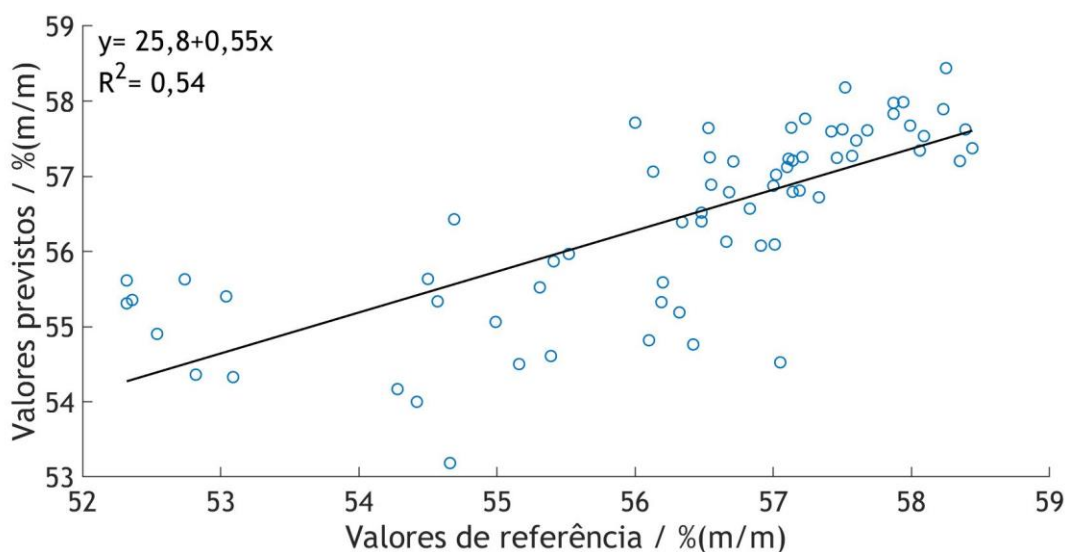


Figura 17 - Modelo construído para determinação do RC₂, quando se utilizam as médias dos valores previstos.

Na tabela 6 estão representados os parâmetros obtidos para o modelo RC₂, tanto no caso de se utilizarem as médias como quando não se utilizam.

Tabela 6 - Parâmetros do modelo construído para o RC₂.

Parâmetros	Modelo sem médias	Modelo com médias
R ²	0,41	0,54
RMSEPM / %(m/m)	—	1,13
RMSEP / %(m/m)	1,32	—
Pré-processamento	MSC	MSC
LV	9	9
Erro por excesso / %(m/m)	3,45	3,29
Erro por defeito / %(m/m)	-4,20	-2,53

Analisando o modelo construído quando se utilizam as médias dos valores previstos pelo modelo, obteve-se um R² de 0,54 e um valor de RMSEPM de 1,13 % (m/m). O valor do R² é considerado baixo, sendo que a capacidade de previsão do modelo é quase nula. Além disso, o valor de RMSEPM é elevado quando comparando com a gama de RC₂ estabelecida. Por outro lado, o número de variáveis latentes necessárias está bastante elevado. O erro máximo obtido entre o valor previsto pelo modelo e o valor de referência foi de 3,29 % (m/m).

4.3 Modelo VC

Na figura 18 estão representados os espectros que foram utilizados na construção do modelo para a determinação do VC, através de uma gradação de cor para os diferentes valores de VC.

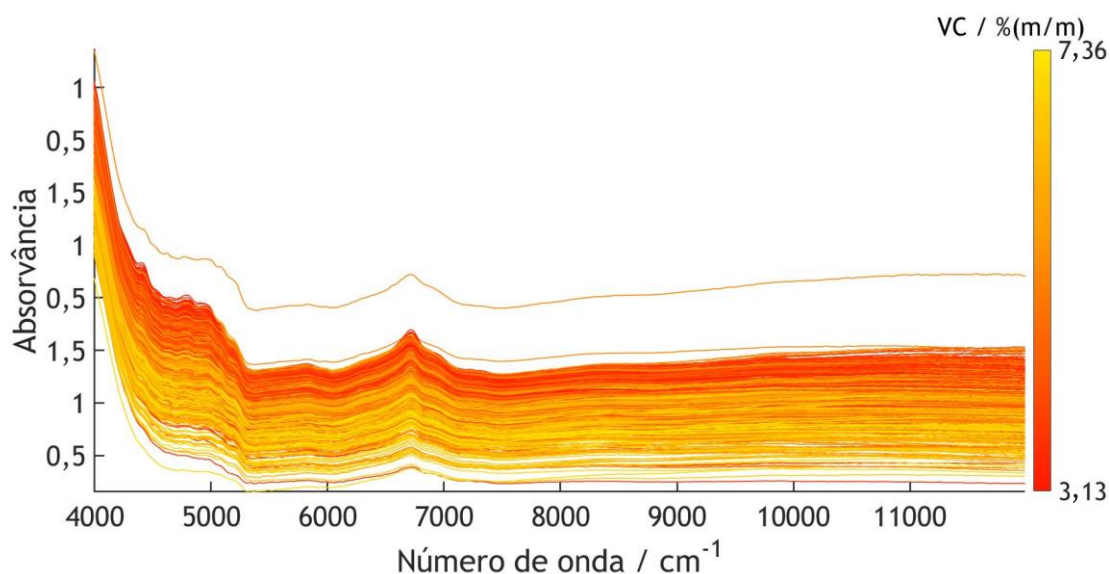


Figura 18 - Espectros de papel industrial e papel laboratorial utilizados para o modelo do VC.

Os resultados obtidos por fiPLS, para o RMSE_x, RMSE_{xM} e R² para a calibração e para a validação estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do fiPLS obtidos para o modelo VC.

Pré-processamento	Calibração				Validação				NºInt.
	RMSECV / % (m/m)	R ²	RMSEC / % (m/m)	R ²	RMSEP / % (m/m)	R ²	RMSEPM / % (m/m)	R ²	
1ª Derivada	0,42	0,83	0,30	0,92	0,37	0,87	0,25	0,94	25
Média centrada	0,42	0,84	0,29	0,92	0,35	0,88	0,24	0,94	20
Auto - escalonamento	0,42	0,84	0,29	0,92	0,35	0,88	0,24	0,94	20
MSC	0,42	0,83	0,28	0,92	0,38	0,71	0,26	0,93	25
SNV	0,42	0,83	0,30	0,92	0,38	0,86	0,27	0,93	20
1ª Derivada+SNV	0,42	0,83	0,29	0,92	0,38	0,86	0,26	0,94	25
2ª Derivada	0,42	0,83	0,30	0,92	0,39	0,85	0,26	0,94	5
COE	0,42	0,83	0,29	0,92	0,36	0,88	0,25	0,94	5
Ajuste polinomial	0,43	0,83	0,30	0,92	0,37	0,87	0,26	0,93	25

Analisando a tabela 7 verifica-se que o pré-processamento que permite obter melhores resultados na validação quando se utilizam as médias (aqui não se refere ao pré-processamento de centralização às médias) é o auto-escalonamento. Estes resultados foram obtidos quando se dividiu a zona espectral em 20 intervalos. As gamas espectrais selecionadas para a construção do modelo PLS foram as seguintes: [7174 6781] cm⁻¹, [5168 4783] cm⁻¹, [9581 9187] cm⁻¹ e [6372 5978] cm⁻¹. O modelo construído utilizando os valores previstos em função dos valores de referência está apresentado na figura 19.

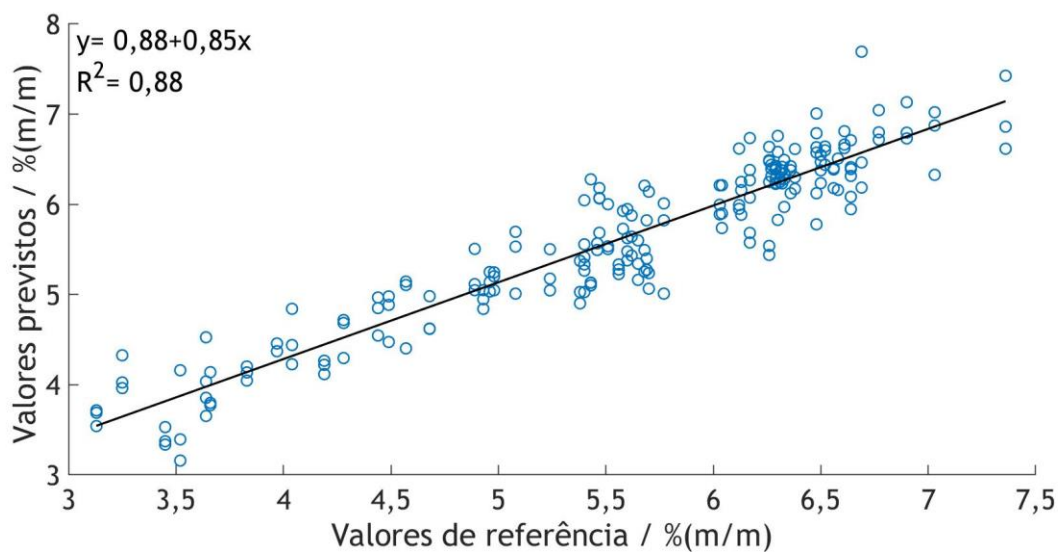


Figura 19 - Modelo obtido para determinação do VC.

Na figura 20 está apresentando o modelo construído com a média dos valores previstos.

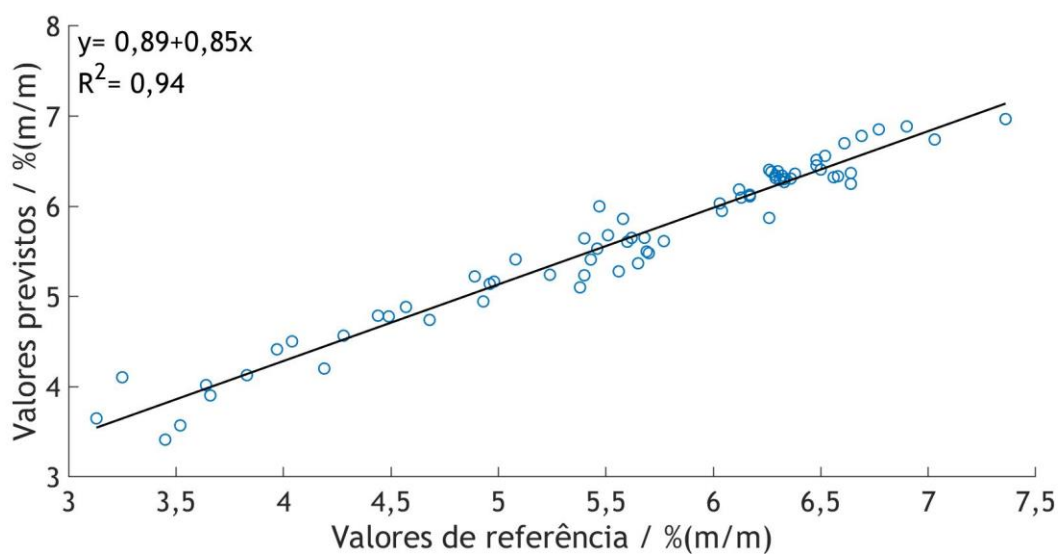


Figura 20 - Modelo construído a partir da média dos valores previstos em função dos valores de referência.

Na tabela 8, estão representados os parâmetros obtidos para o modelo construído para a determinação dos VC.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para o modelo construído para o VC.

Parâmetros	Modelos sem médias	Modelo com médias
R ²	0,88	0,94
RMSEPM / %(m/m)	—	0,24
RMSEP %(m/m)	0,35	—
Pré-processamento	Auto-escalamento	Auto-escalamento
LV	3	3
Erro por excesso / %(m/m)	1,08	0,84
Erro por defeito / %(m/m)	-0,82	-0,46

Analisando a tabela 8, verifica-se que o modelo obtido, tanto pelas médias como sem estas, conduz a um R² bastante elevado e um RMSEP e RMSEPM relativamente baixo. Por outro lado, o erro máximo é menor que a diferença na gama do VC, nos dois casos.

Analisando os resultados obtidos para os três modelos construídos (RC₁, RC₂ e VC) verifica-se que apenas o modelo construído para o VC obteve um resultado que permita a determinação desta propriedade. Analisando os modelos obtidos para o RC₁ como para o RC₂, estes não estão a conseguir relacionar os espectros com o valor de referência e conseqüentemente prever o valor de RC. Em contrapartida o modelo do VC já apresenta um R² mais elevado entre os valores previstos pelo modelo com os valores de referência.

Devido ao facto dos modelos construídos para determinar os RC não terem resultados significativos e em contrapartida o modelo do VC estar a responder significativamente associam-se 2 hipóteses:

- 1^a hipótese: O NIR não distinguir as ligações da resina das ligações do papel;
- 2^a hipótese: Existência de uma grande variabilidade de distribuição da resina no papel;

De modo a compreender melhor qual a hipótese que melhor se aplica ao caso em estudo, de seguida irá realizar-se uma reflexão sobre as mesmas.

1^a Hipótese - Não há distinção das ligações da resina

A primeira hipótese assumida está relacionada com o facto de que provavelmente o NIR não consegue distinguir as ligações da resina do papel e além disso as ligações da água são mais fortes e sobrepõem-se em sinal às da resina. No entanto, devido aos resultados obtidos para o VC, o NIR consegue distinguir as ligações O-H presentes na água e provavelmente ligações O-H presentes na resina.

De forma a avaliar esta hipótese procedeu-se à análise das gamas selecionadas para a construção dos modelos, sendo que estas são apresentadas na tabela 9.

Tabela 9 - Gamas selecionadas para a construção dos modelos.

Modelo	Gamas selecionadas
RC ₁	[5253 4945] cm ⁻¹ , [4304 3996] cm ⁻¹ , [5570 5261] cm ⁻¹ e [10368 10052] cm ⁻¹
RC ₂	[7182 5593] cm ⁻¹
VC	[7174 6781] cm ⁻¹ , [5168 4783] cm ⁻¹ , [9581 9187] cm ⁻¹ e [6372 5978] cm ⁻¹

As ligações que constituem a resina MF são ligações do tipo O-H, N-H, C-H e C-N, além disso ainda estão presentes ligações O-H associadas à água. As ligações referentes aos aditivos adicionados ao banho de impregnação estão a ser desprezadas devido a estes serem adicionados em quantidades reduzidas à solução de resina. As ligações que poderão estar presentes no papel seco sem impregnação serão do tipo C-H e N-H.

Os picos associados a ligações N-H presentes na resina MF estão, normalmente, associadas a números de onda 4550 cm⁻¹, 5084 cm⁻¹ e 6736 cm⁻¹. As ligações O-H aparecem em picos por volta dos 5149 cm⁻¹, 5084 cm⁻¹ e 6897 cm⁻¹, além disso surgem ainda ligações de O-H associadas a água entre 7110 cm⁻¹ e 6250 cm⁻¹. As ligações C-H aparecem aos 5847 cm⁻¹, 5975 cm⁻¹ e 4439 cm⁻¹ [55].

Analisando as gamas, presentes na tabela 9, selecionadas pelo fiPLS, verifica-se que no caso dos RC₁ as gamas selecionadas compreendem ligações de N-H e O-H e C-H. Por outro lado, no caso do RC₂ a gama a selecionada compreende ligações de O-H, N-H e C-H. Por fim, na seleção das gamas no modelo do VC as gamas compreendem, basicamente apenas ligações O-H.

Apesar deste ter selecionado gamas onde se observam picos associados à resina, também são picos onde se observam ligações do papel e além disso provavelmente devido ao facto de os picos da água serem superiores estes sobrepõem-se e o NIR não consegue relacionar o espectro com o método de referência.

2ª hipótese - Variabilidade do papel

A segunda hipótese assenta no facto de existir uma grande variabilidade de resina aquando da impregnação do papel. Este facto já havia sido notado quando construídos os modelos, uma vez que quando se aplicou o modelo para determinar tanto o RC como o VC, verificou-se que por vezes havia uma grande disparidade entre os valores previstos para a mesma amostra. Esta foi a razão que levou a ter-se construído os modelos utilizando as médias dos valores previstos e não se ter utilizado os valores obtidos para os três espectros. Contudo, a variabilidade afeta mais fortemente os modelos de RC do que no caso do VC, pois, no caso dos VC a amostra é mais representativa, uma vez que a área da rodela é menor e além disso o valor de referência

também é o mais representativo uma vez que é efetivamente a quantidade de voláteis. No entanto, a variabilidade por si só não justifica a não resposta dos modelos, uma vez que como já referido se utilizou para a construção do modelo RC₂, os espectros da rodela e recalculou-se o RC₂.

Analisando o modelo obtido para determinar o VC verifica-se que este responde e consegue prever o VC, no entanto, ainda apresenta RMSEPM elevado, para o padrão da empresa. O erro pode estar associado a dois fatores. O primeiro é o facto de a resina utilizada na formulação possuir resina reagida e resina por não reagir, ou seja, quando se determina os VC o papel é submetido a uma temperatura e intervalo de tempo que permite que ocorra a condensação da resina não reagida e consequentemente, haja libertação de água. Assumindo-se que maioritariamente os VC são constituídos por água, ao adquirir o espectro NIR este não prevê a água que irá ser formada durante a etapa da determinação dos VC. O outro fator, sendo que este é provavelmente aquele que mais influencia o modelo, é a variabilidade da distribuição da resina no papel, quando este é impregnado.

Para verificar a variabilidade do papel utilizou-se o PMAPCC, no qual foi possível deslocar a sonda ao longo do papel em incrementos definidos de distâncias. Além disso, este equipamento permite que a sonda percorra o papel impregnado a uma velocidade constante ao mesmo tempo que se procede à aquisição de espectros.

Utilizando o PMAPCC em conjunto com a sonda NIR foi possível adquirir espectros ao longo do papel industrial com intervalos de 200 nm entre cada um. Na figura 21 estão representados os espectros obtidos, sendo que cada espectro foi obtido com 8 scans para reduzir o tempo desta análise.

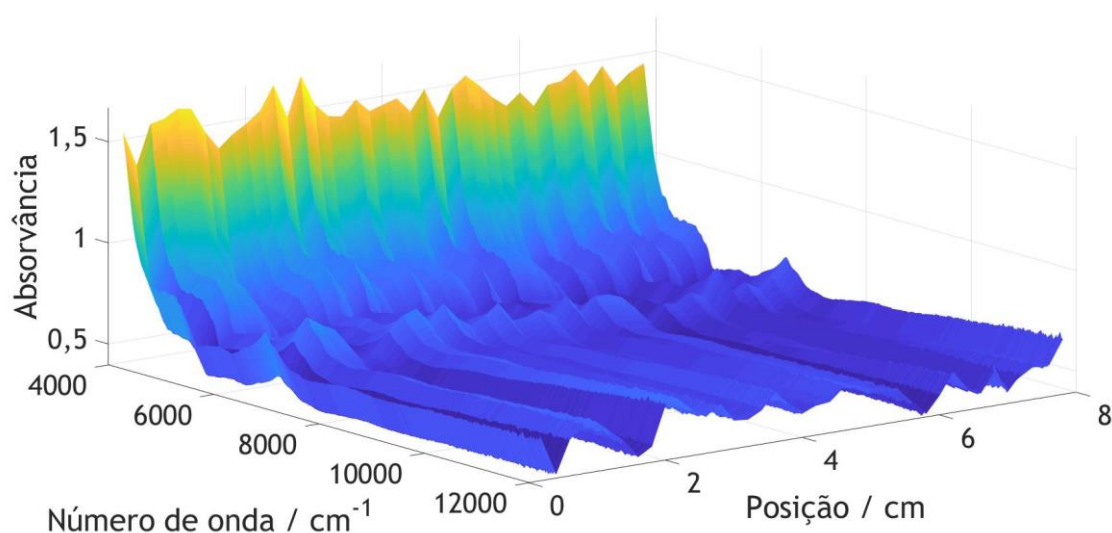


Figura 21 - Espectros adquiridos com espaçamento de 0,2 mm.

Através da figura 21 é possível verificar a existência de uma variação do perfil dos espectros NIR ao longo da folha. Esta variabilidade pode estar relacionada com a distância da sonda de NIR à superfície do papel, que se poderá dever à própria rugosidade do papel, e a irregularidades na distribuição de resina devido ao próprio método de impregnação. Este facto, combinado com o facto de só se obterem 3 espectros por folha indica que o modelo obtido apresenta erro que se deve a esta variabilidade.

Uma possível estratégia que permitiria atenuar o efeito da variabilidade seria a aquisição dos 256 scans que compõem o espectro ao longo da folha, ao contrário do que foi realizado. Desta forma o espectro obtido quando a aquisição dos scans é realizada ao longo do papel impregnado é mais representativo. Além disso, o processo de aquisição do espectro quando se utiliza a sonda combinada com pórtico assemelha-se à maneira de como esta viria a ser implementada na linha de produção do processo, ou seja, a sonda de NIR seria colocada no sentido de produção do papel e estaria fixa e o papel estaria continuamente a passar. Na figura 22 estão representados os 256 scans adquiridos ao longo da folha a uma velocidade de $900 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, utilizando a sonda associada ao pórtico.

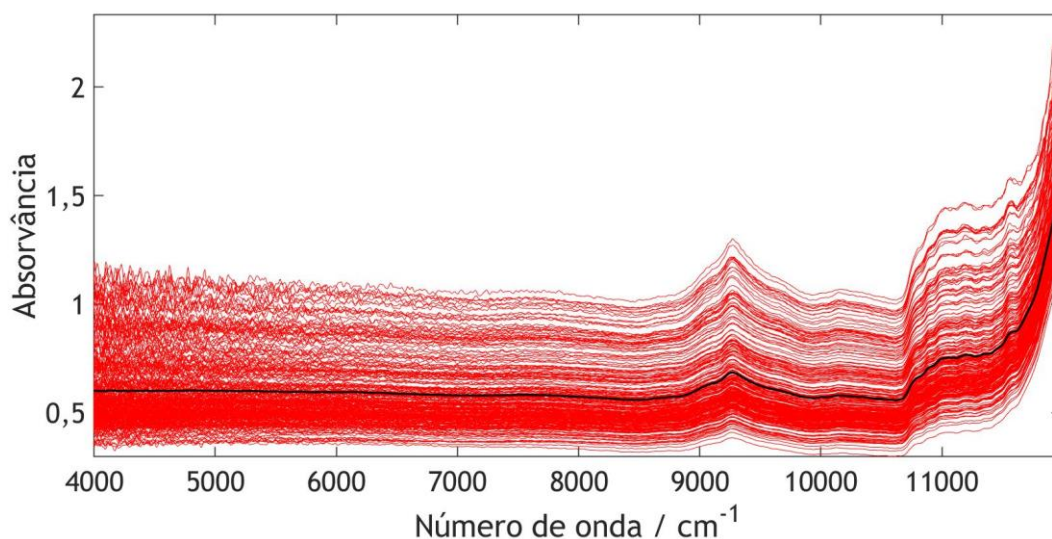


Figura 22 - 256 scans ao longo de uma folha impregnada.

Através da figura 22 verifica-se que o espectro composto pelos 256 scans é mais representativo quando este é composto pelos 256 scans obtidos ao longo da folha. Devido à limitação de tempo não foi possível utilizar este sistema na aquisição dos espectros para posteriormente se proceder à construção dos modelos.

O teste utilizando os corantes na formulação de resina permitiu observar visualmente a qualidade da impregnação laboratorial, sendo este teste meramente qualitativo. Com este teste conclui-se que a resina não ficava uniformemente distribuída ao longo do papel e além

disso foi possível observar bolhas que provavelmente eram aglomerados de resina. Na figura 23 está representada uma foto de um papel impregnado com corante azul.

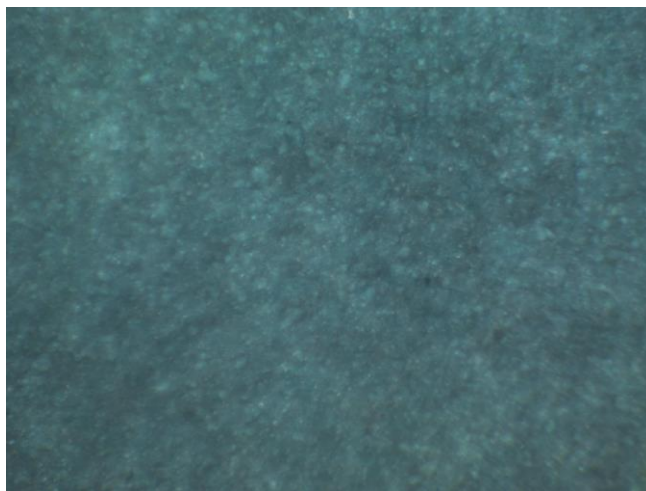


Figura 23 - Papel impregnado laboratorialmente utilizando a formulação de resina com corante.

5 Conclusões

O futuro de muitas empresas passa pela procura de métodos que permitam monitorizar e automatizar processos industriais em linha. Para tal a EuroResinas propôs o projeto no qual esta dissertação se inseriu, que passou pela construção de modelos NIR para monitorizar o processo de impregnação de papel em linha.

A espectroscopia NIR tem desempenhado um papel importante ao longo dos últimos tempos e tem aumentado significativamente as suas áreas de aplicação. O facto de a preparação das amostras ser mínima e esta não ser uma técnica destrutiva tem possibilitado o aumento do potencial da espectroscopia NIR. Além disto, esta técnica tem permitido realizar controlo de qualidade em diversos produtos através de monitorização de certas propriedades.

Um dos maiores problemas associados a esta técnica é a dificuldade de analisar posteriormente os resultados obtidos e a dificuldade em obter um conjunto representativo de dados. Para mitigar esta dificuldade, frequentemente à espectroscopia NIR são associados métodos quimiométricos. Estes últimos permitem a construção de modelos de previsão de uma propriedade a partir de outras. Os métodos quimiométricos mais frequentemente usados são o PCA e o PLS. Dentro do PLS ainda se distinguem três tipos: o iPLS, o fiPLS e o siPLS. Estes permitem selecionar gamas espectrais que possam fornecer informação relevante para a construção de modelos. Além disto, ainda se dispõem de uma serie de pré-processamentos que podem ser aplicados aos espectros obtidos pela espectroscopia NIR, permitindo a redução de certas interferências como é o caso do ruído, dispersão de luz e interferências na linha de base.

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar quais as condições de aquisição de sinal NIR de papel impregnado mais apropriadas. Concluiu-se que as condições de aquisição seriam: uma resolução de 16 cm^{-1} , com 256 scans e um ganho C (parâmetro de ganho específico do equipamento).

Para a construção dos modelos foi necessário adquirir espectros de papel industrial e papel impregnado laboratorialmente. A necessidade de adquirir espectros de papel industrial prendeu-se pelo o facto de estes apresentarem uma variabilidade menor do que aqueles impregnados laboratorialmente.

O modelo RC_1 foi construído utilizando 2 variáveis latentes, com o pré-processamento 1ª derivada e as gamas selecionadas foram as seguintes: $[5253 \text{ } 4945] \text{ cm}^{-1}$, $[4304 \text{ } 3996] \text{ cm}^{-1}$, $[5570 \text{ } 5261] \text{ cm}^{-1}$ e $[10368 \text{ } 10051] \text{ cm}^{-1}$. O modelo construído apresentou um R^2 de 0,74 e um RMSEPM de 1,34 %(m/m). O modelo RC_2 foi construído utilizando 9 variáveis latentes, utilizando o MSC como pré-processamento e as gamas foram as seguintes: $[7182 \text{ } 5593] \text{ cm}^{-1}$. O modelo obtido para o RC_2 obteve R^2 de 0,54 e um RMSEPM de 1,13 %(m/m). Para a construção do modelo

VC utilizaram-se 3 variáveis latentes, o pré-processamento foi o auto-escalamento e as gamas selecionadas foram as seguintes: [7174 6781] cm^{-1} , [5168 4783] cm^{-1} , [9581 9187] cm^{-1} e [6372 5978] cm^{-1} . O modelo VC apresentou um R^2 de 0,94 e um RMSEPM de 0,24 % (m/m).

Analisando os modelos construídos para a determinação do RC_1 e RC_2 estes apresentam uma pequena capacidade de previsão e um erro elevado, como demonstrado pelo R^2 baixo e um *RMSEPM* elevado, em comparação com o pretendido pela empresa. O facto de os modelos do RC não estarem a prever o RC pode estar associado ao facto de o NIR não conseguir distinguir as ligações da resina das ligações do papel e a capacidade de previsão que estes ainda apresentam pode estar relacionado provavelmente com as ligações da água.

Em contrapartida, o modelo construído para o VC tem uma maior capacidade de previsão, no entanto ainda tem algum erro associado aos modelos. Apesar de não se ter conseguido identificar o porquê dos erros observados no modelo dos VC associa-se este à existência de variabilidade na distribuição da resina no papel ou até mesmo à libertação de água devido a reações de condensação de resina que pode ocorrer durante a etapa de determinação do VC.

Para verificar a variabilidade do espectro de NIR ao longo de uma folha de papel, realizou-se um estudo utilizando um pórtico de alta precisão comandado por computador que permitiu adquirir espectros ao longo da folha em posições bem definidas e adquirir scans em pontos diferentes da folha que posteriormente dão origem ao espectro. Com este estudo conclui-se que existe uma variabilidade significativa no papel que resulta do processo de impregnação ou da própria rugosidade do papel e que posteriormente pode ter efeitos nos modelos construídos.

Em conclusão, sugere-se a utilização do pórtico de mesa de alta precisão para a aquisição dos espectros para a construção do modelo VC de forma a verificar se o erro associado a este diminui. Além disso, este também poderá ser utilizado na aquisição dos espectros para a construção dos modelos de RC, de maneira a verificar se a capacidade de previsão aumenta. Salienta-se também que a utilização deste pórtico serve também para simular a implementação da sonda a nível industrial em que existe papel a passar por baixo de uma sonda NIR fixa.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Como objetivos da dissertação tinha-se a construção de modelos NIR para a determinação do RC_1 , RC_2 e VC. Estes objetivos foram concretizados, contudo os modelos construídos não foram implementados. No caso dos modelos RC_1 e RC_2 a capacidade de previsão era baixa e o erro elevado. O modelo construído para o VC, apresentou capacidade de previsão, no entanto não foi implementado devido ao erro ainda ser superior ao pretendido pela empresa.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Além da construção dos modelos foi ainda realizado um estudo da variabilidade existente no papel utilizando para tal um posicionador de alta precisão que permitiu concluir que efetivamente existe variabilidade.

Também se realizou um estudo adicional que consistiu em adicionar corantes à resina melamínica de impregnação para verificar a existência de zonas que tivessem maior ou menor quantidade de resina. De outra forma, devido à transparência da resina, não seria possível realizar este teste.

6.3 Apreciação Final

A realização desta dissertação permitiu através de várias experiências aprofundar o conhecimento científico existente em diversas áreas como na espectroscopia de NIR, resinas, impregnação e papel decorativo. As conclusões tiradas permitem também deixar uma base de apoio a trabalhos futuros para que se possa chegar à implementação de métodos NIR na produção de papel impregnado.

Por último gostava também de deixar uma apreciação mais pessoal deste trabalho. Sinto que este percurso me fez crescer imenso como pessoa e futura trabalhadora, pois esta foi a primeira experiência e contacto com a indústria química que tive.

Referências

- [1] Sonae Arauco, «Sonae Arauco Taking Wood Further.», 2017. Disponível em: https://www.sonaearauco.com/pt/empresa/quem-somos_2455.html. [Acedido: 26-Mar-2019].
- [2] Sonae Arauco, «Duas histórias que inspiram uma nova história de futuro». Disponível em: https://www.sonaearauco.com/pt/empresa/acionistas_635.html. [Acedido: 20-Mar-2019].
- [3] A. Henriques, P. Cruz, J. Martins, J. M. Ferra, F. D. Magalhães, e L. H. Carvalho, «Determination of formaldehyde/urea molar ratio in amino resins by near-infrared spectroscopy», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, n. 3, pp. 2441-2448, 2012.
- [4] E. M. Yorkgitis, «Adhesive Compounds», em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3.^a ed., John Wiley & Sons, 2002.
- [5] H. Diem, G. Mathias, e R. Wagner, «Chapter 4 - Resins», em *Ullmann's Polymers and Plastics*, 7.^a ed., D. B. Elvers, Ed. Wiley-VCH, 2016.
- [6] M. Kohlmayr, J. Stultschnik, A. Teischinger, e A. Kandelbauer, «Drying and curing behaviour of melamine formaldehyde resin impregnated papers», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, n. 3, pp. 1-9, 2014.
- [7] D. J. Merline, S. Vukusic, e A. A. Abdala, «Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism», *Polym. J.*, vol. 45, n. 4, pp. 413-419, 2013.
- [8] A. Pizzi e C. C. Ibeh, «Chapter 4 - Aminos», em *Handbook of Thermoset Plastics*, 3.^a ed., H. Dodiuk e S. Goodman, Eds. 2014, pp. 75-91.
- [9] A. Pizzi, «Melamine-Formaldehyde Adhesives», em *Handbook of Adhesive Technology*, 2.^a ed., n. January, A. Pizzi e K. Mittal, Eds. Marcel Dekker, 2003.
- [10] Istek Abdullah, Aydemir Deniz, e Aksu Soner, «The effect of decor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated decor papers», *BioResources*, vol. 5, n. 2, pp. 1074-1083, 2010.
- [11] A. B. Figueiredo, D. V. Evtuguin, J. Monteiro, E. F. Cardoso, P. C. Mena, e P. Cruz, «Structure-surface property relationships of kraft papers: Implication on impregnation with phenol-formaldehyde resin», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n. 5, pp. 2883-2890, 2011.
- [12] European Standart, «High-pressure decorative laminates (HPL) -Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) - Part 2: Determination of properties». EN 438-2, 2005.
- [13] J. M. Martins, M. L. Almeida, C. M. Coelho, J. Ferra, e L. H. Carvalho, «A new methodology to evaluate the cure of resin-impregnated paper for HPL», *J. Adhes.*, vol. 91, n. 10-11, pp. 792-800, 2015.
- [14] A. Henriques, M. Gonçalves, N. Paiva, J. Ferra, J. Martins, F. D. Magalhães, e L. H. Carvalho, «Determination of resin and moisture content in melamine-formaldehyde paper using near

- infrared spectroscopy», *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 25, n. 5, pp. 311-323, 2017.
- [15] P. Hindle, «Chapter 1 - Historical Development», em *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3.^a ed., D. A. Burns e E. W. Ciurczak, Eds. Taylor & Francis Group, 2007.
- [16] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond, e N. Jent, «A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies», *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 44, n. 3 SPEC. ISS., pp. 683-700, 2007.
- [17] Y. OZAKI, «Near-Infrared Spectroscopy - Its Versatility in Analytical Chemistry», *Anal. Sci.*, vol. 28, n. 6, pp. 545-563, 2012.
- [18] G. Reich, «Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications», *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 57, n. 8, pp. 1109-1143, 2005.
- [19] L. Carvalho, F. D. Magalhães, J. M. Ferra, M. Martins, e A. Henriques, «Near Infrared Spectroscopy In The Wood-Based Products Industry», vol. 2, pp. 1-20.
- [20] J. Luybaert, D. L. Massart, e Y. Vander Heyden, «Near-infrared spectroscopy applications in pharmaceutical analysis», *Talanta*, vol. 72, n. 3, pp. 865-883, 2007.
- [21] J. Workman e L. Weyer, «Chapter 1 - Introduction to Near-Infrared Spectra», em *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, 3.^a ed., J. Workman e L. Weyer, Eds. Taylor & Francis Group, 2008.
- [22] D. Steele, «Infrared Spectroscopy: Theory», em *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vol. 1, J. M. Chalmers e P. R. Griffiths, Eds. Wiley, 2002.
- [23] M. Blanco e I. Villarroya, «NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool», *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 21, n. 4, pp. 240-250, 2002.
- [24] W. McCarthy e G. Kemeny, «Chapter 5 - Fourier Transform Spectrophotometers in the Near-Infrared», em *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3.^a ed., E. W. Burns, Donald. A Ciurczak, Ed. Taylor & Francis Group, 2007.
- [25] P. R. Griffiths e J. A. de Haseth, «Chapter 2 - Theoretical Background», em *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2.^a ed., P. R. Griffiths e J. A. de Haseth, Eds. Wiley, 2007.
- [26] A. F. Santos, F. M. Silva, M. K. Lenzi, e J. C. Pinto, «Monitoring and control of polymerization reactors using NIR spectroscopy», *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 44, n. 1, pp. 1-61, 2005.
- [27] P. R. Griffiths e D. Dahm, «Chapter 3 - Continuum and Discontinuum Theories of Diffuse Reflectio», em *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3.^a ed., D. A. Burns e E. W. Ciurczak, Eds. Taylor & Francis Group, 2007.
- [28] P. J. Gemperline, «Chapter 1 - Introduction to Chemometric», em *Practical Guide to Chemometrics*, 2.^a ed., P. J. Gemperline, Ed. Taylor & Francis Group, 2006.
- [29] K. Varmuza, «Applied Chemometrics : From Chemical Data to Relevant Information CHEM 1 1st Conference on Chemistry Applied Chemometrics : From Chemical Data to Relevant Information», *1st Conf. Chem.*, n. March 2000, pp. 1-17, 2001.

- [30] Z. Xiaobo, Z. Jiewen, M. J. W. Povey, M. Holmes, e M. Hanpin, «Variables selection methods in near-infrared spectroscopy», *Anal. Chim. Acta*, vol. 667, n. 1-2, pp. 14-32, 2010.
- [31] Å. Rinnan, F. van den Berg, e S. B. Engelsen, «Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra», *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 28, n. 10, pp. 1201-1222, 2009.
- [32] D. MacDougall, H. Martens, e P. Geladi, «Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat», *Appl. Spectrosc. Vol. 39, Issue 3*, pp. 491-500, vol. 39, n. 3, pp. 491-500, 1985.
- [33] P. J. Gemperline, «Chapter 4 - Principal Component Analysis», em *Practical Guide to Chemometrics*, 2.^a ed., P. Gemperline, Ed. Taylor & Francis Group, 2006.
- [34] M. Boysworth e K. Booksh, «Chapter 10 - Aspects of Multivariate Calibration Applied to Near-Infrared Spectroscopy», em *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3.^a ed., E. W. Burns, Donald. A Ciurczak, Ed. Taylor & Francis Group, 2007.
- [35] I. T. Jolliffe, «Interpreting Principal components: Examples», em *Principal Component Analysis*, 2.^a ed., I. T. Jolliffe, Ed. Springer, 2002.
- [36] L. Nørgaard, «The iToolbox for MATLAB», 2004. Disponível em: <http://www.models.life.ku.dk/iToolbox>, KVL, Denmark. [Acedido: 01-Fev-2017].
- [37] C. Saunders, «Subspace, Latent Structure and Feature Selection: Statistical and Optimization Perspectives Workshop, SLSFS 2005 Bohinj, Slovenia, February 23-25, 2005, Revised Selected Papers», 2006, p. 218.
- [38] B. K. Lavine e J. Workman, «Chapter 1 - Chemometrics: Past, Present, and Future», em *Chemometrics and Chemoinformatics*, B. K. Lavine, Ed. American Chemical Society, 2005.
- [39] J. Kalivas e P. J. Gemperline, «Chapter 5 - Calibration», em *Practical Guide to Chemometrics*, 2.^a ed., P. J. Gemperline, Ed. Taylor & Francis Group, 2006.
- [40] S. Wold e N. Kettaneh-Wold, «Nonlinear PLS model», *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 7, n. 1-2, pp. 53-65, 1989.
- [41] S. Wold e M. Sjöström, «Chemometrics, present and future success», *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 44, n. 1-2, pp. 3-14, 1998.
- [42] H. Saigo e K. Tsuda, «Chapter 6 - Graph Minig in Chemoinformatics», em *Chemoinformatics and Advanced Machine Learning Perspectives*, 1.^a ed., H. Lodhi e Y. Yamanishi, Eds. Medical Information Science Reference, 2010.
- [43] L. Nørgaard, «Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from ... Interval Partial Least-Squares Regression (i PLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from», vol. 54, n. May 2014, pp. 413-419, 2000.
- [44] Q. Chen, J. Zhao, H. Zhang, e X. Wang, «Feasibility study on qualitative and quantitative analysis in tea by near infrared spectroscopy with multivariate calibration», *Anal. Chim. Acta*, vol. 572,

- n. 1, pp. 77-84, 2006.
- [45] X. Zou, J. Zhao, e Y. Li, «Selection of the efficient wavelength regions in FT-NIR spectroscopy for determination of SSC of “Fuji” apple based on BiPLS and FiPLS models», *Vib. Spectrosc.*, vol. 44, n. 2, pp. 220-227, 2007.
- [46] J. Xu, F. Huang, Y. Li, Z. Chen, e Y. Wang, «Rapid detection of total nitrogen content in soy sauce using NIR spectroscopy», *Czech J. Food Sci.*, vol. 33, n. 6, pp. 518-522, 2015.
- [47] Y. SATO, «Artificial Neural Networks and Statistical Model», *Japanese J. Appl. Stat.*, vol. 24, n. 2, pp. 77-88, 2012.
- [48] G. Zhang, B. E. Patuwo, e M. Y. Hu, «Forecasting with artificial neural networks: The state of the art», *Int. J. Forecast.*, vol. 14, pp. 35-62, 1998.
- [49] F. Marini, R. Bucci, A. L. Magrì, e A. D. Magrì, «Artificial neural networks in chemometrics: History, examples and perspectives», *Microchem. J.*, vol. 88, n. 2, pp. 178-185, 2008.
- [50] D. Pérez-Marín, A. Garrido-Varo, e J. E. Guerrero, «Non-linear regression methods in NIRS quantitative analysis», *Talanta*, vol. 72, n. 1, pp. 28-42, 2007.
- [51] M. H. I.A. Basheer, «Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application», *Journal Microbiol. Methods*, 2000.
- [52] F. Teixeira de Magalhães, «Substituição do dióxido de titânio da formulação de impregnação de papel decorativo branco pigmentado», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2018.
- [53] M. Gonçalves, «Desenvolvimento de uma resina de impregnação que permita a produção de um termolaminado anti-fingerprint», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2016.
- [54] P. Williams, P. Dardenne, e P. Flinn, «Tutorial: Items to be included in a report on a near infrared spectroscopy project», *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 25, n. 2, pp. 85-90, 2017.
- [55] M. Gonçalves, N. T. Paiva, J. M. Ferra, J. Martins, F. D. Magalhães, e L. Carvalho, «Chemical composition of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins assessed by near-infrared (NIR) spectroscopy», *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2019.