



FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO

**POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA DISTINÇÃO DE
CARVÃO DE MADEIRA DE *Eucalyptus* E NATIVA**

LAVRAS – MG

2016

FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO

**POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA DISTINÇÃO DE CARVÃO DE MADEIRA DE
Eucalyptus E NATIVA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Orientador

Prof. Dr. Alfredo Napoli

Coorientador

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Ramalho, Fernanda Maria Guedes.

Potencial da espectroscopia no infravermelho próximo para
distinção de carvão de madeira de *Eucalyptus* e nativa / Fernanda
Maria Guedes Ramalho. – Lavras: UFLA, 2016.

64 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador: Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Bibliografia.

1. NIR. 2. Identificação de carvão vegetal. 3. Análise
multivariada. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO

**POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA DISTINÇÃO DE CARVÃO DE MADEIRA DE
Eucalyptus E NATIVA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 18 de abril de 2016.

Profa. Dra. Eliane Cristina de Resende	IFMG
Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes	UFLA
Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho	UFLA

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Orientador

LAVRAS – MG

2016

*A Domingos, meu pai; à Euzélia, minha mãe e a Guilherme
e Fabrício, meus irmãos, por toda confiança e carinho. À
Nena, minha avó (in memoriam) por ter sido meu maior
exemplo de amor. Ao Brenon, por todo companheirismo.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela perseverança e proteção para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus pais, Domingos e Euzélia, por serem a base de toda a minha essência, pelo incentivo, pela compreensão e por apoiarem minhas decisões.

Ao Guilherme e ao Fabrício, pela amizade, pelas diversões e por serem meus amados e protegidos irmãos.

À minha Amada avó Nena, por ter sido meu exemplo de vida, de perseverança, de honestidade e de sabedoria. Por ter sido meu maior exemplo de amor! Ao meu avô e toda à minha família pelos conselhos, pelo carinho e presença.

Ao Brenon por toda a paciência, amor e companheirismo! Sem você seria muito mais difícil.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade concedida. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos. Ao Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD - França) pela concessão de equipamentos.

Ao Professor Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein (orientador) e Dr. Alfredo Napoli (coorientador), por todas as orientações, incentivo, conselhos, confiança, amizade e conhecimentos compartilhados para realização deste trabalho e para o meu crescimento profissional.

Aos membros da banca de defesa por todas as colaborações.

Às amigas e companheiras, Taiane, Ximena e Gabriela, pela convivência em irmandade fazendo com que a falta da família fosse preenchida pelo carinho de vocês.

À Jéssica e a todos que me ajudaram na execução do trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pelos ensinamentos e dedicação.

Aos amigos da CTM pelo compartilhamento de conhecimentos e alegrias.

E, por fim, muito obrigada a todos que torceram pela minha formação.

Muito obrigada!

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar... As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

Chico Xavier.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), associado à estatística multivariada, para diferenciar carvão produzido a partir de madeira de floresta plantada e nativa. Madeiras de espécies florestais provenientes do bioma Cerrado (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. e espécie desconhecida) e clones de *Eucalyptus* provenientes de empresas florestais (Vallourec e Cenibra) foram carbonizadas nas temperaturas finais de 300, 500 e 700°C. Em cada tratamento térmico foram carbonizadas 15 corpos de prova de cada material vegetal totalizando 270 amostras (3 tratamentos x 15 repetições x 6 materiais) produzidas em 18 carbonizações (3 tratamentos x 6 materiais). Foi realizada a aquisição dos espectros dos carvões, no infravermelho próximo, utilizando um espectrômetro. Análise de componentes principais (PCA) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) foram feitas nos espectros. A espectroscopia no NIR associada à PCA não foi capaz de diferenciar os carvões de madeiras nativas dos de madeiras plantadas, quando utilizando todas as amostras carbonizadas nas diferentes temperaturas na mesma análise; A PCA de todos os carvões foi capaz de distinguir as amostras em função da temperatura em que foram carbonizadas. Entretanto, a separação das amostras de carvão de madeira nativa e plantada foi possível quando foram analisados separadamente por temperatura final. A predição das classes nativo ou plantado por meio da PLS-R apresentou melhor desempenho para as amostras carbonizadas a 300°C, seguida pelas a 500°C, a 700°C e todas em conjunto.

Palavras-chave: NIRS. Identificação de carvão vegetal. Análise multivariada. PLS-R. PCA.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the potential of near infrared spectroscopy (NIRS) associated with multivariate statistics to distinguish coal produced from wood of planted and native forests. Timber forest species from the Cerrado (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. and unknown species) and *Eucalyptus* clones from forestry companies (Vallourec and Cenibra) were carbonized in the final temperatures of 300, 500 and 700°C. In each heat treatment were carbonized 15 specimens of each vegetal material totaling 270 samples (3 treatments x 15 reps x 6 materials) produced in 18 carbonization (3 treatments x 6 materials). The acquisition of the spectra of coals in the near infrared using a spectrometer was performed. Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares Regression (PLS-R) were carried out in the spectra. NIR Spectroscopy associated with PCA was not able to differentiate charcoals produced from native and planted woods when utilizing all carbonized samples at different temperatures in the same analysis; The PCA of all charcoals was able to distinguish the samples depending on temperature in which they were carbonized. However, the separation of native and planted charcoal was possible when the samples were analyzed separately by final temperature. The prediction of native or planted classes by PLS-R presented better performance for samples carbonized at 300°C followed by those at 500°C, 700°C and for all together.

Key-words: NIRS. Charcoal identification. Multivariate analysis. PLS-R. PCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais produtores mundiais de carvão vegetal.	20
Figura 2 - Quantidade de carvão vegetal produzido, por meio da utilização de madeiras nativas manejadas legalmente no Brasil, do ano 2008 ao ano 2013	22
Figura 3 - Espectros médios de madeira e carvão vegetal provindos de diferentes espécies.....	26
Figura 4 - Gráfico bidimensional dos escores da PC1 e PC2 da análise dos componentes principais da primeira derivada dos espectros das amostras de carvão produzido em forno experimental e industrial.....	27
Figura 5 - PCA dos espectros de madeira (A) e de carvão (B) após segunda derivada.....	28
Figura 6 - Escores da primeira e segunda componente principal dos espectros no MIR indicando amostras de carvão de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Tabebuia Serratifolia</i>	29
Figura 7 - Análise de componentes principais de amostras de carvões de <i>Eucalyptus alba</i> , <i>Mimosa scabrella</i> , <i>Tabebuia capitata</i> e <i>Hymenaea aurea</i>	30
Figura 8 - Corpos de prova antes da carbonização (A). Carvão vegetal produzido por meio de carbonização a 300°C (B). Corpos de prova de clone comercial da Cenibra (1) da Vallourec (2) e das nativas <i>Cedrela</i> sp. (3), <i>Aspidosperma</i> sp. (4), <i>Jacaranda</i> sp. (5) e da espécie desconhecida (6).	35
Figura 9 - Forno Macro ATG.....	35

Figura 10 - Espectros no NIR originais (A) e tratados por primeira derivada (B) medidos em amostras de carvão produzidos a 300°C, 500°C e 700°C.....	39
Figura 11 - Gráfico bidimensional dos escores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 300°C.....	41
Figura 12 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 500°C.....	42
Figura 13 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 700°C.....	43
Figura 14 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.....	44
Figura 15 - Análise de componentes principais dos espectros tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 300°C.	45
Figura 16 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 500°C.....	46
Figura 17 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 700°C.....	47

Figura 18 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.....	48
Figura 19 - Classificação das amostras de carvão como nativas ou plantadas por meio de análises por regressão PLS de todos os tratamentos separadamente e em conjunto.....	51
Figura 20 - Classificação das amostras de carvão como nativas ou plantadas por meio de análises PLS-R de todos os tratamentos separadamente e em conjunto.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de desempenho do modelo PLS-R para classificação das amostras de carvão em função de sua origem.....	50
Tabela 2 - Predição das amostras como nativas ou plantadas por meio da análise PLS-R dos tratamentos térmicos separados e em conjunto.	52
Tabela 3 - Parâmetros de desempenho dos modelos por PLS-R para classificação das amostras teste.....	55
Tabela 4 - Predição das amostras de grupo teste como nativas ou plantadas por meio da análise PLS-R.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	A composição da madeira	17
2.2	Processo de conversão da madeira em carvão vegetal	18
2.3	Importância e uso do Carvão vegetal	20
2.4	Carvão vegetal oriundo de florestas plantadas e nativas	21
2.5	Dificuldades para diferenciar origem de carvão vegetal	23
2.6	Uso da espectroscopia no NIR para avaliação de carvão vegetal	25
2.7	Análise estatística multivariada associada ao NIR	31
3	MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1	Material vegetal	33
3.2	Confecção dos corpos de prova	33
3.3	Processo de pirólise	33
3.4	Aquisição espectral no Infravermelho Próximo (NIR) em madeira e em carvão	36
3.5	Análise estatística multivariada	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Espectros de carvão no infravermelho próximo (NIR)	39
4.2	Análise de componentes principais (PCA)	40
4.2.1	Espectros no NIR sem pré-tratamentos	40
4.2.2	Espectros no NIR tratados por primeira derivada	45
4.3	Classificação da origem do carvão por PLS-R	49
4.3.1	Validação cruzada	49
4.3.2	Validação independente	54
4.4	Perspectivas	58
5	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Carvão vegetal é uma importante fonte de energia provindo da carbonização ou pirólise lenta de madeiras, com a ausência ou presença controlada de oxigênio (WENZL, 1970). Dentre os principais produtores mundiais de carvão vegetal, o Brasil ocupa a primeira posição com produção de 7,24 milhões de toneladas por ano (FAO, 2014). O consumo do carvão produzido está concentrado no mercado interno, principalmente, na utilização em siderurgias para a redução do minério de ferro. O uso da madeira, como matéria prima precursora do carvão vegetal, apresenta destaque na siderurgia, em que, dos 7,74 milhões de hectares de florestas plantadas no país, 15,2% é destinado para produção de carvão vegetal (IBÁ, 2015).

Muitos estados proíbem a produção de carvão vegetal, oriundo de madeiras provenientes de florestas nativas, uma vez que o manejo e a extração de tais florestas podem não ser de forma sustentável e contribuir para o aumento do índice de desmatamentos no país. Porém a comercialização ilegal de carvão vegetal de origem nativa tem ocorrido por meio de notas fiscais falsificadas e/ou alteradas (IBAMA, 2013b). Por isso, órgãos como o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a Polícia Federal, o Instituto Estadual de Florestas (IEF), dentre outros, realizam ações de fiscalização da origem do carvão vegetal para coibir o seu comércio ilegal.

Os carvões, oriundos de florestas plantadas e de florestas nativas, são de difícil distinção porque apresentam características muito semelhantes. A identificação do material tem sido realizada por meio de análises anatômicas as quais são demoradas e exigem a atuação de profissionais experientes e especializados. Entretanto, profissionais com tal competência são cada vez mais escassos e, muitas vezes, não trabalham em órgãos que exercem ações de fiscalização.

Nesse contexto, é necessário desenvolver uma metodologia rápida, confiável e eficiente que permita identificar a origem do carvão vegetal. Essa metodologia será útil na atuação de órgãos fiscalizadores, com a identificação de comércio ilegal e contribuirá para a sustentabilidade das áreas não desmatadas e para a preservação da biodiversidade.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica precisa, rápida e eficaz que vem sendo utilizada cada vez mais pela tecnologia da madeira. Há estudos para calibrações de propriedades e distinção de espécies florestais, em que os resultados são positivos, levando a crer que a aplicação em outros materiais biológicos, como o carvão vegetal, também seja possível. Ao contrário da aplicação em madeira, poucos são os estudos que utilizaram essa ferramenta em carvões.

O presente trabalho objetivou avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo, associado à estatística multivariada, para diferenciar carvão produzido a partir de madeira de floresta plantada e nativa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A composição da madeira

A madeira é um material heterogêneo constituído por tecidos formados por células de tamanhos e formas variados em função da espécie. Os componentes químicos da madeira podem se separar em dois grandes grupos, os componentes estruturais e os componentes não estruturais. Os componentes estruturais são substâncias macromoleculares que compõem a parede celular, são elas, a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Enquanto os componentes não estruturais são substâncias de baixa massa molecular como os extrativos e substâncias minerais. Tais componentes se encontram no lume das células, na parede celular e nos espaços vazios existentes na madeira e podem ser removidos com a utilização de solventes de polaridade adequada (BROWNING, 1963; ROWELL, 2005).

A celulose é o principal componente da madeira, corresponde a cerca de 45% a 50% do total da massa seca da madeira dependendo da espécie. É um polímero linear de massa molecular elevada, constituído por unidades de β -D-glucose ligadas entre si por meio de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4. Suas ligações formam uma estrutura linear e conferem à celulose propriedades importantes como rigidez e resistência à tração (LEHNINGER; NELSON; COX, 2006).

As hemiceluloses são polissacarídeos componentes da parede celular da madeira, tendo como principais constituintes cinco açúcares neutros, sendo duas pentoses (xilose e arabinose) e três hexoses (glucose, manose e galactose) (FENGEL; WEGENER, 1989). O grau de polimerização é menor que o da celulose, formando cadeias constituídas por 100 a 200 unidades de açúcar. As hemiceluloses compõem a madeira de folhosas em cerca de 15% a 35% e a

madeira de coníferas em cerca de 20% a 30% (LEHNINGER; NELSON; COX, 2006).

A lignina é o segundo componente macromolecular mais abundante na parede das células vegetais. Compõe cerca de 18% a 25% da parede celular da madeira em folhosas e cerca de 25% a 35% em coníferas. Esse componente é sintetizado a partir de três álcoois p-hidróxi-cinâmílicos (coniferílico, sinapílico e p-cumarílico). De acordo com o tipo de monômero mais frequente na macromolécula, ela pode ser denominada como p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S). Madeiras de folhosas são constituídas por maior quantidade de unidades tipo siringil (chamada lignina tipo S), já madeiras de coníferas possuem quase, exclusivamente, unidades de guaiacil (denominada lignina tipo G) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Os extrativos podem ser ceras, açúcares, compostos aromáticos, ácidos graxos, resinas (terpenos, estilbenos, lignanas, flavonoides), dentre outros. Estão associados a propriedades da madeira como cor, cheiro e sabor (RAMOS, 2003). Compõem cerca de 3% a 8% da parede celular da madeira. Grande parcela de tais componentes é solúvel em água e solventes orgânicos neutros. Outros, como sais de ácidos inorgânicos e proteínas, podem ser completamente insolúveis nos solventes utilizados para remoção dos extrativos. Tais componentes da madeira podem variar em composição e em quantidade, de acordo com a espécie, de árvore para árvore ou mesmo dentro da própria árvore ao longo do fuste (BROWNING, 1963).

2.2 Processo de conversão da madeira em carvão vegetal

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia, produzida por meio da carbonização (ou pirólise) da madeira, que consiste na decomposição térmica dessa biomassa florestal na presença de quantidades controladas de oxigênio (WENZL, 1970).

A pirólise é um termo grego em que *Pyros* significa fogo e *lyses* indica quebra e é conhecida, também, como carbonização. Quanto à madeira, a carbonização é definida como a sua decomposição térmica parcial, a qual envolve uma série de transformações químicas e físicas complexas, em um ambiente fechado, cujas quantidades de oxigênio são controladas. É um procedimento em que ocorre a conversão termoquímica de biomassa a qual resulta na liberação de energia, produtos sólidos, líquidos e gasosos (WENZL, 1970).

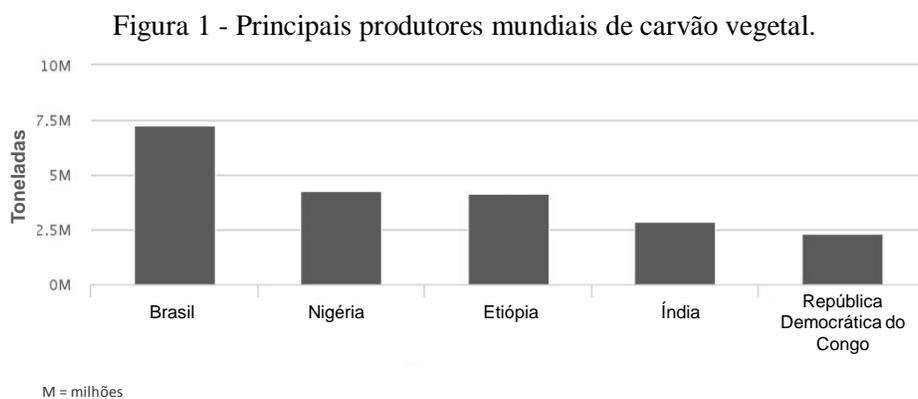
Segundo Brito (1990), durante a conversão da madeira em carvão vegetal, o carbono é concentrado e ocorrem vários fenômenos químicos e físicos, resultando em um sólido carbonoso chamado de carvão e em uma parcela gasosa. Uma parte dos gases é condensada, gerando o líquido pirolenhoso e a outra parte são os gases não condensáveis os quais possuem fração inflamável (CO, H₂, CH₄, C₂H₆, dentre outros).

A degradação dos polímeros depende de sua estabilidade térmica, cada um possui uma faixa de temperatura em que irá ocorrer a quebra de suas ligações químicas. Dentre os constituintes químicos da madeira, as hemiceluloses possuem a menor estabilidade térmica, suas maiores bandas de degradação ocorrem entre as temperaturas 200°C e 300°C (CONESA et al., 1995). A degradação térmica máxima da celulose ocorre na temperatura 355°C (YANG et al., 2007). Em virtude de suas ligações químicas heterogêneas, a lignina é o constituinte da madeira mais resistente termicamente, sua degradação térmica ocorre em uma ampla faixa de degradação, porém mais acentuado entre as temperaturas 350°C e 500°C (CONESA et al., 1995). Yang et al. (2007) afirmam que a ampla faixa de temperatura de decomposição térmica da lignina ocorre até, aproximadamente, 900°C. Com a degradação desses polímeros, há perdas de massa do material, em que até 600°C, a perda de massa alcança mais

de 80%, 95% e 60% para a celulose, as hemiceluloses e a lignina, respectivamente (ALÉ; KOTILAIMEN; ZAMAN, 2002).

2.3 Importância e uso do Carvão vegetal

Dentre os maiores produtores mundiais de carvão vegetal, o Brasil ocupa a primeira posição produzindo 7,24 milhões de toneladas de carvão vegetal por ano (FIGURA 1). Dentre os demais, a Nigéria ocupa a segunda posição, em seguida a Etiópia, Índia e República Democrática do Congo, com produção de 4,28, 4,12, 2,88 e 2,32 toneladas por ano, respectivamente, conforme a FAO (2014).



Fonte: FAO (2014), adaptado.

Segundo o anuário estatístico da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF (2013) e o relatório da IBÁ (2015), o consumo do carvão vegetal está, basicamente, concentrado no mercado interno assim como o consumo da lenha, dos serrados e dos painéis de madeira industrializadas, apesar de vários produtos da cadeia serem exportados.

O carvão produzido proveniente de florestas plantadas é uma importante fonte de energia utilizada na redução do minério de ferro no setor siderúrgico, principalmente, no Brasil (ABRAF, 2013). O Anuário aponta, ainda, que o

Brasil é o único país que produz ferro gusa utilizando carvão vegetal em sua redução. Dos 7,74 milhões de hectares de árvores plantadas no país, 34% são destinados ao segmento de celulose e papel e 15,2% destinados à siderurgia para produção de carvão vegetal (IBÁ, 2015).

A indústria siderúrgica nacional tem o carvão vegetal como um dos redutores mais importantes, em 2014, o consumo de carvão vegetal no país alcançou 5,3 milhões de toneladas. Existem, no Brasil, cerca de 125 indústrias que utilizam carvão vegetal no processo de produção do ferro-gusa, ferro-liga e aço, algumas não estão operando no momento, mas há grandes chances de retomar o processo em curto prazo. Essas indústrias estão distribuídas nos estados brasileiros, porém Minas Gerais é o polo siderúrgico nacional e nele estão concentrados 80% desses empreendimentos (IBÁ, 2015).

2.4 Carvão vegetal oriundo de florestas plantadas e nativas

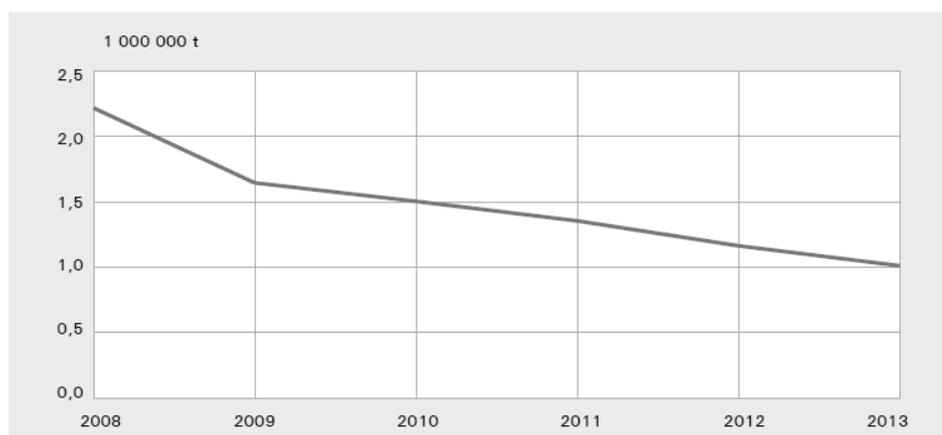
A área ocupada por florestas plantadas, atualmente, é de 7,74 milhões de hectares e tal valor corresponde a 0,9% do território nacional. De toda madeira de florestas plantadas produzida no Brasil, 15,2% são utilizados na produção de carvão vegetal para consumo na siderurgia. Em 2014, foram consumidos 5,30 milhões de toneladas de carvão vegetal no país, com 81% oriundos de madeiras originadas de árvores plantadas (IBÁ, 2015). Dos plantios do gênero *Eucalyptus*, 72,5% são destinados ao segmento de papel e celulose, 19,5% são destinados ao de siderurgia, para produção carvão vegetal, seguido por 7,3% destinados a painéis de madeira industrializada e 0,7% para produtos independentes (ABRAF, 2013).

De toda a madeira produzida, para fins industriais no país, seja para produção de carvão vegetal, celulose e papel, dentre outros, 91% são originados de reflorestamento e 9% vêm de florestas nativas legalmente manejadas (IBÁ,

2015). Não se identifica, porém a proporção de florestas nativas utilizadas ilegalmente.

Segundo o IBGE (2013), ao decorrer dos anos, houve um declínio na utilização de madeiras nativas para a produção de carvão (FIGURA 2). Acredita-se que essa tendência seja um reflexo da crescente fiscalização por órgãos oficiais e a proibição, por alguns estados, de uso de lenha e de carvão vegetal advindos de matas nativas (IBGE, 2013). Além disso, há, também, o aumento da implantação de florestas de *Eucalyptus* e de outras culturas florestais com o objetivo de utilização no setor madeireiro em vez de florestas nativas.

Figura 2 - Quantidade de carvão vegetal produzido, por meio da utilização de madeiras nativas manejadas legalmente no Brasil, do ano 2008 ao ano 2013



Fonte: IBGE (2013).

Principalmente no Norte e Centro-Oeste do Brasil, em que a demanda por madeira é alta, a autorização pelos órgãos ambientais de exploração de florestas nativas não impede o desmatamento ilegal o qual pode não ser contabilizado. Nas regiões Sul e Sudeste, há maior escassez de matas nativas e

maior concentração de indústrias siderúrgicas, o que leva ao aumento de florestas plantadas para suprir a demanda de madeira (IBGE, 2013).

2.5 Dificuldades para diferenciar origem de carvão vegetal

A Instrução Normativa nº 112, de 21 de agosto de 2006, capítulo I, artigo 1º afirma que:

Art. 1º O Documento de Origem Florestal – DOF, instituído pela Portaria/MMA/ nº.253, de 18 de agosto de 2006 constitui-se licença obrigatória para o controle do transporte e armazenamento de produtos e subprodutos florestais de origem nativa, inclusive o carvão vegetal nativo, contendo as informações sobre a procedência desses produtos e subprodutos, gerado pelo sistema eletrônico denominado Sistema DOF, na forma do Anexo I desta Instrução Normativa (BRASIL, 2006).

Caso os produtos ou subprodutos sejam flagrados sem o Documento de Origem Florestal (DOF), serão apreendidos e penalidades serão aplicadas de acordo com a Lei nº 9.605, de 1998 e com o Decreto nº 6.514, de 22 de julho de 2008 (BRASIL, 2006).

Há muitos casos em que é transportado o carvão vegetal licenciado junto ao carvão vegetal não licenciado, geralmente, de origem vegetal nativo ou em que o DOF e as notas fiscais são fraudados. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a Polícia Federal, o Batalhão de Polícia Militar Ambiental (BPMA) e o Instituto Estadual de Florestas de (IEF), dentre outros, são órgãos que realizam trabalhos de fiscalização ambiental para coibir tais fraudes.

Vários são os casos que, em todos os estados do país, foram encontradas produção e comercialização de carvão vegetal ilegal. Exemplo disso, em 2012, no estado Mato Grosso, foram lavrados 18 autos de infração por venda de carvão sem autorização do órgão competente e apresentação de dados falsos ao Sisflora (sistema eletrônico de comercialização e transporte de produtos florestais),

dentre outros crimes ambientais, totalizando mais de 63 milhões de reais em multas (IBAMA, 2012).

Em 2013, no Pará, o IBAMA embargou três madeireiras e três carvoarias envolvidas em esquema de legalização fraudulenta de carvão vegetal. Os agentes ambientais identificaram 46.000 m³ de resíduos de serraria fictícios e ativos na conta das empresas no Sisflora. Seriam desmatados mais de mil hectares de mata nativa e tal documento fraudulento legalizaria o transporte de 2,7 mil caminhões carregados de carvão vegetal ilegal (IBAMA, 2013b).

Na Bahia, também, em 2013, juntamente com a polícia federal, o Ibama investigou por um ano um grupo suspeito de formar quadrilha para fraudar o DOF, notas fiscais e acobertar carvão ilegal. Foram, então, desencadeados oito mandados de busca e apreensão em combate à produção ilegal de carvão (IBAMA, 2013a).

Em Minas Gerais, foi realizado, em 2014, uma operação por meio do Ibama, da Polícia Federal e do Ministério Público Federal, com o objetivo de coibir a produção e comercialização de carvão vegetal ilegal provindo do bioma Cerrado e Caatinga, na cadeia produtiva do ferro gusa. Foram identificadas 89 carvoarias, localizadas nos estados de Minas Gerais, Rondônia, Pará, Paraná, Pernambuco, Ceará, Maranhão, Piauí e Tocantins, as quais forneciam carvão ilegal com DOF e notas fiscais fraudulentas para 36 siderúrgicas no estado de Minas Gerais (IBAMA, 2014).

Em todos esses casos, dos muitos existentes, a identificação da fraude foi por meio da detecção de documentos fraudados. A distinção dos carvões vegetais, oriundos de florestas plantadas e de florestas nativas, é de difícil percepção por esses órgãos ambientais, dificultando a identificação de fraudes quando não descobertas por meio de documentos. Atualmente, a distinção entre carvões provenientes de diferentes espécies florestais, é possível por meio de análise anatômica, porém esse processo é demorado e exige a experiência de

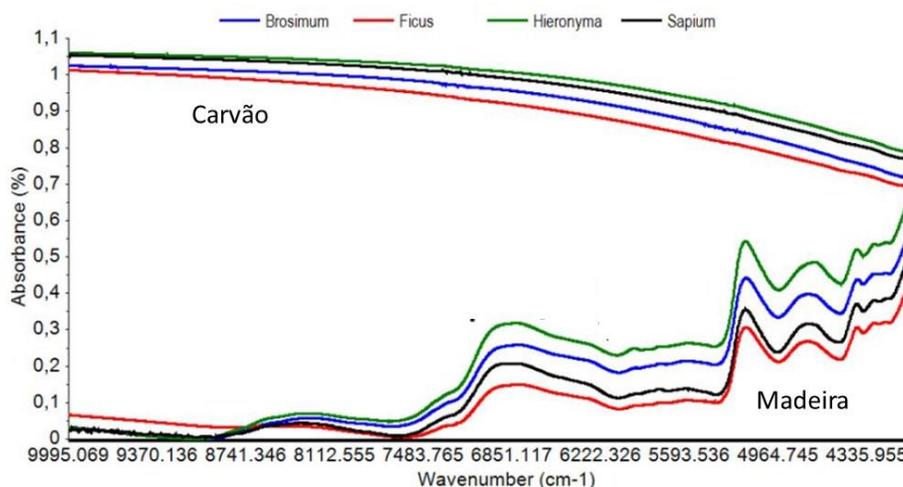
profissionais capacitados, que nem sempre trabalham em órgãos de fiscalização. Por conseguinte, para melhor atuação de órgãos na fiscalização de carvão vegetal ilegal, há a necessidade de desenvolvimento de técnicas de identificação da origem do carvão vegetal que sejam rápidas e eficientes.

2.6 Uso da espectroscopia no NIR para avaliação de carvão vegetal

A espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica adequada para a caracterização de materiais diversos, incluindo a madeira e seus produtos. Essa técnica pode ser aplicada em qualquer material biológico, as análises são rápidas, de caráter não destrutivo e pode exigir mínima ou nenhuma preparação da amostra a ser analisada (PASQUINI, 2003).

De acordo com estudos realizados utilizando o NIR, os espectros obtidos de amostras de madeira apresentam bandas características do material lignocelulósico, enquanto os espectros obtidos de amostras de carvão mostram pequena absorção na região do infravermelho próximo (BARCELLOS, 2007; DAVRIEUX et al., 2010; MUNIZ et al., 2013; NISGOSKI et al., 2015). A Figura 3 apresenta espectros de madeira e de carvão vegetal obtidos por Nisgoski et al. (2015).

Figura 3 - Espectros médios de madeira e carvão vegetal provindos de diferentes espécies.



Fonte: Nisgoski et al. (2015). Adaptado.

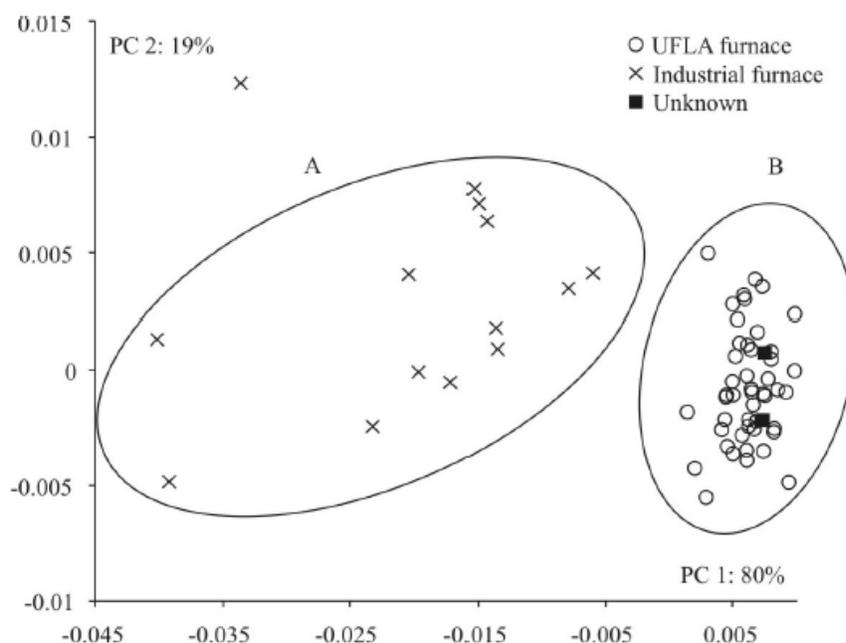
Enquanto nos espectros de madeira há a presença de muitas bandas de absorção que permitem atribuições aos polímeros que a constitui, nos espectros de amostras de carvão, há menor número destas bandas. Isso reflete a degradação que os polímeros sofrem durante o processo de carbonização (NISGOSKI et al., 2015). Dificultam, assim, a diferenciação de amostras de carvão em função dos espectros obtidos pelo NIR. Portanto, há a necessidade de novos estudos, utilizando o NIR, para obtenção de espectros de carvão vegetal em diferentes condições experimentais.

Poucos foram os estudos que utilizaram essa técnica para avaliar o carvão vegetal. Barcellos (2007) utilizou a espectroscopia no NIR para avaliar o poder calorífico, o teor de carbono fixo e o teor de materiais voláteis do carvão vegetal produzido a partir de espécies do gênero *Eucalyptus*. Andrade et al. (2012) estimaram propriedades, como material volátil, teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico do carvão vegetal obtido a partir de madeira de híbrido

de *Eucalyptus urophylla* com *Eucalyptus camaldulensis* e o híbrido natural de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo.

Monteiro et al. (2010) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo associada à análise de componentes principais (PCA) para discriminar os processos de carbonização utilizados para a produção de carvão vegetal experimental e industrial (FIGURA 4).

Figura 4 - Gráfico bidimensional dos escores da PC1 e PC2 da análise dos componentes principais da primeira derivada dos espectros das amostras de carvão produzido em forno experimental e industrial.

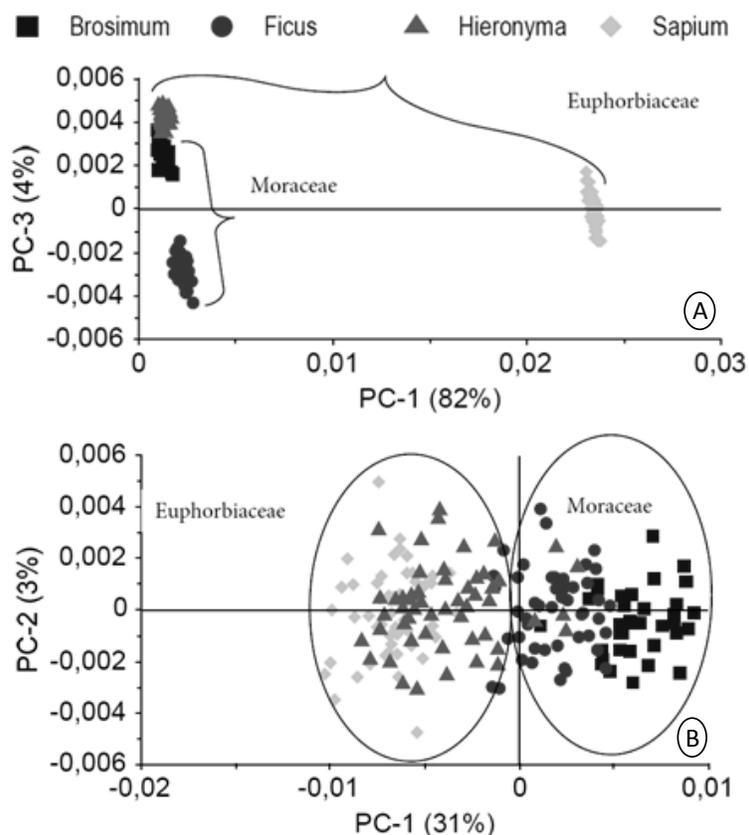


Fonte: Monteiro et al. (2010).

Nisgoski et al. (2015) estudaram a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo para diferenciação entre madeiras e entre carvões vegetais sólidos provindos de *Brosimum acutifolium* (amapá doce) e *Ficus citrifolia* (figueira), pertencentes à família Moraceae, de *Hieronyma laxiflora*

(Vermelhinho) e *Sapium glandulosum* (cascudo leiteiro), pertencentes à família Euphorbiaceae. Ao utilizar a análise de componentes principais, nos espectros de madeira, foi possível obter a distinção entre as espécies (FIGURA 5). Entretanto, com os espectros de carvão, foi possível a distinção entre as famílias Moraceae e Euphorbiaceae e não entre as espécies pertencentes a essas famílias.

Figura 5 - PCA dos espectros de madeira (A) e de carvão (B) após segunda derivada.

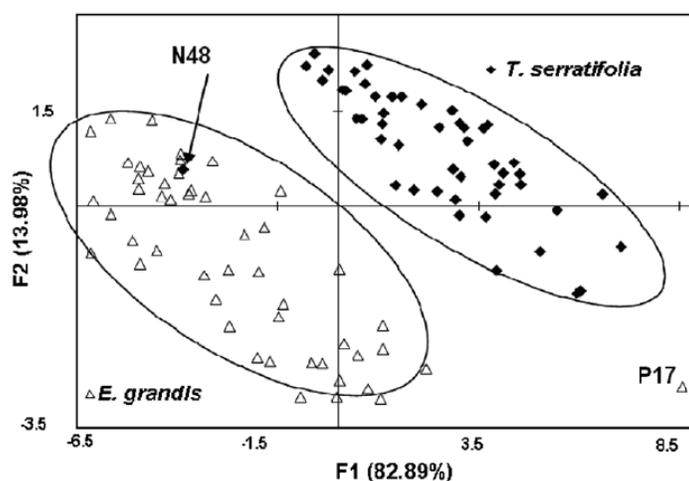


Fonte: Nisgoski et al. (2015). Adaptado.

Davrieux et al. (2010) realizaram estudo com o objetivo de verificar a viabilidade da utilização de espectroscopia de reflexão, na região do

infravermelho médio (MIR) e na região do infravermelho próximo (NIR), na discriminação dos diferentes tipos de carvões vegetais derivados de ipê (*Tabebuia serratifolia*) e eucalipto (*Eucalyptus grandis*), madeiras cuja origem é proveniente de florestas nativas e de reflorestamento, respectivamente. Nesse estudo, foram utilizadas amostras de carvão moído e passado em peneira de 60 mesh (0,25 mm). Os resultados obtidos com base na análise no NIR e no MIR permitiram a discriminação entre amostras de carvões provindos de madeiras das duas diferentes espécies, em que a diferenciação foi mais pronunciada usando o MIR. A Figura 6 apresenta os scores da primeira e segunda componente principal dos espectros no MIR.

Figura 6 - Escores da primeira e segunda componente principal dos espectros no MIR indicando amostras de carvão de *Eucalyptus grandis* e *Tabebuia Serratifolia*.



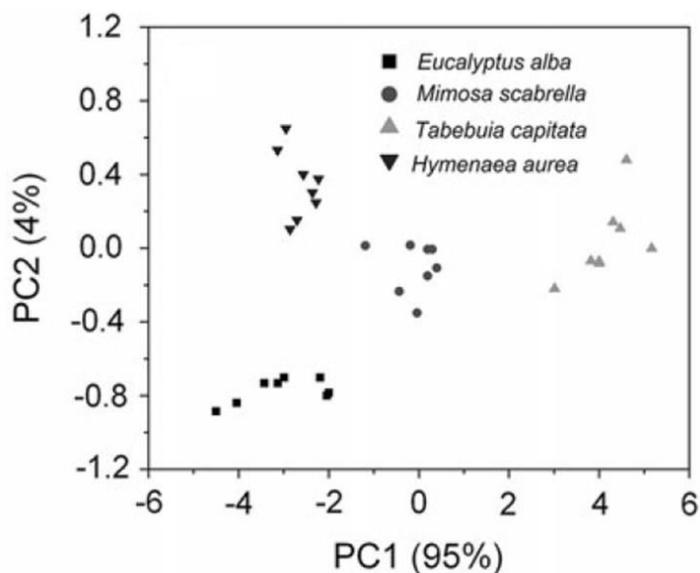
Fonte: Davrieux et al. (2010).

No trabalho de Davrieux et al. (2010) foi utilizada uma única temperatura na confecção dos carvões e, por isso, tais autores relatam a necessidade de confirmação do estudo com a utilização de diferentes

temperaturas de carbonização de madeiras provindas das mesmas espécies utilizadas.

Muniz et al. (2013), também, utilizaram o NIR associado à análise de componentes principais, para discriminação de madeiras e carvões sólidos, de quatro espécies florestais, uma exótica (*Eucalyptus alba*) e três nativas (*Mimosa scabrella*, *Tabebuia capitata* e *Hymenaea aurea*). Os autores relatam a necessidade de testar a eficiência dessa técnica em diferentes espécies florestais, para a formação de base de dados contendo tais espectros e, assim, permitir o desenvolvimento de modelos estatísticos robustos capazes de identificar espécies florestais e, quem sabe, a origem de carvão vegetal quanto à madeira utilizada. A Figura 7 apresenta a análise de componentes principais com as amostras dos carvões.

Figura 7 - Análise de componentes principais de amostras de carvões de *Eucalyptus alba*, *Mimosa scabrella*, *Tabebuia capitata* e *Hymenaea aurea*.



Fonte: Muniz et al. (2013).

Em todos esses trabalhos, foi utilizada somente uma temperatura final de carbonização, necessitando a verificação da eficiência da técnica NIRS em função da temperatura utilizada no tratamento térmico. Assim como a necessidade de verificar a sua eficiência na distinção de diferentes espécies florestais e quando associada a diferentes análises estatísticas multivariadas.

2.7 Análise estatística multivariada associada ao NIR

Os espectros no NIR, coletados em madeira, possuem muitas informações e para analisar essa complexa base de dados, é necessário recorrer à estatística multivariada. A Análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é, provavelmente, a técnica quimiométrica multivariada mais difundida, é considerada por muitos como a técnica que mudou, significativamente, a análise de dados do ponto de vista químico (BRERETON, 2003).

Um dos métodos mais comuns a serem empregados na análise de informações é a análise de componentes principais (PCA) (FERREIRA, 2002). Quando é aplicada a análise de componentes principais, em um conjunto de variáveis de espectros no infravermelho, tal conjunto é substituído por um novo denominado de componentes principais os quais fornecem juntos 100% da variância e a maior percentagem é explicada pela primeira componente. Há uma diminuição dos dados com a concentração das informações em poucas variáveis, porém não há perda significativa das informações químicas. Na PCA, um conjunto de variáveis correlacionadas é transformado em um conjunto menor chamado de componentes principais (PCs). Os PCs são usados para descobrir e interpretar as dependências que existem entre as variáveis e para examinar as relações que podem existir entre indivíduos (TIMM, 2002).

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares Regression*) é um método de regressão muito utilizado para a

construção de modelos de calibração multivariada. Esse método visa discriminar amostras por meio de classes pré-determinadas. Realiza previsões de amostras por meio de anterior construção de modelos. São correlacionados dois blocos de variáveis, o bloco X, que são as variáveis independentes (conjunto de dados obtidos) e o Y que são as variáveis dependentes (gerado, automaticamente, por meio de uma variável classe existente) (MASOUM, 2006). A PLS-R detém e correlaciona a variância dos dados da matriz Y e da matriz X por meio de suas decomposições simultâneas e sucessivas (BRERETON, 2003).

Com isso, neste estudo, pretendeu-se realizar a distinção de carvões originados de madeiras plantadas dos originados de madeiras nativas, com o uso de tais análises multivariadas associadas à técnica NIRS.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material vegetal

Foram utilizadas madeiras de espécies florestais provenientes do bioma Cerrado e de reflorestamento. As espécies do bioma Cerrado utilizadas são a *Cedrela* sp. (Cedro), a *Aspidosperma* sp. (Peroba), o *Jacaranda* sp. (Jacarandá) e uma espécie desconhecida. As árvores nativas foram abatidas para implantação da represa no Rio Grande, no município de Lavras, Minas Gerais. Para que se tenha representatividade quanto ao material genético utilizado em reflorestamentos no Brasil, foram utilizados clones de *Eucalyptus*, provenientes de duas empresas florestais, a Vallourec (clones 001 e 463 com 6,5 anos) com foco na produção de carvão vegetal e a Cenibra (clones 4426, 4514, 4541 e 4609 com 6 anos) com foco na produção de celulose e papel.

3.2 Confeção dos corpos de prova

Foram retirados pranchões centrais das árvores e levados para a usinagem para confeção dos corpos de prova. Foram confeccionados 45 corpos de prova por material vegetal com dimensões de 3,5 cm x 3,5 cm x 10 cm e 2,5 cm x 2,5 cm x 10 cm, para as madeiras nativas e de reflorestamento, respectivamente. Todos os corpos de prova foram devidamente identificados utilizando lápis cópia.

3.3 Processo de pirólise

As amostras de madeira foram carbonizadas (FIGURA 8) em forno Macro ATG, desenvolvido por pesquisador pertencente ao Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD - França), em parceria com a UFLA (FIGURA 9).

O Macro ATG é um protótipo dotado de um forno elétrico em que a temperatura pode atingir até 1.000°C. O sistema é munido de reator de pirólise,

controlador de pressão, condensador de líquido pirolenhoso, célula de carga, cromatógrafo gasoso e fluxômetro. As experimentações podem ser realizadas com a introdução de vários gases como N_2 , O_2 , CO_2 , CO e H_2 , simulando variadas condições de combustão parcial ou pirólise total, na presença de atmosfera inerte. Um painel de controle e um software foram desenvolvidos pelo CIRAD, especificamente, para utilização nas experimentações no forno Macro ATG (ANDRADE, 2014).

Foram carbonizados 15 corpos de prova de cada material vegetal (seis), em três diferentes temperaturas ($300^\circ C$, $500^\circ C$ e $700^\circ C$), totalizando 270 corpos de prova produzidos em 18 carbonizações (3 tratamentos térmicos x 6 materiais vegetais). As condições de pirólise foram:

- a) 15 corpos de prova por material vegetal e por carbonização;
- b) Temperatura inicial: $40^\circ C$;
- c) Taxa de aquecimento: $5^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$.
- d) Temperatura final: $300^\circ C$, $500^\circ C$ e $700^\circ C$;
- e) Patamar de residência na temperatura final: 1 hora;
- f) Atmosfera: gás nitrogênio – N_2 ;
- g) Fluxo do gás (N_2): $20 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- h) Período de resfriamento: 15 horas.

Figura 8 - Corpos de prova antes da carbonização (A). Carvão vegetal produzido por meio de carbonização a 300°C (B). Corpos de prova de clone comercial da Cenibra (1) da Vallourec (2) e das nativas *Cedrela* sp. (3), *Aspidosperma* sp. (4), *Jacaranda* sp. (5) e da espécie desconhecida (6).

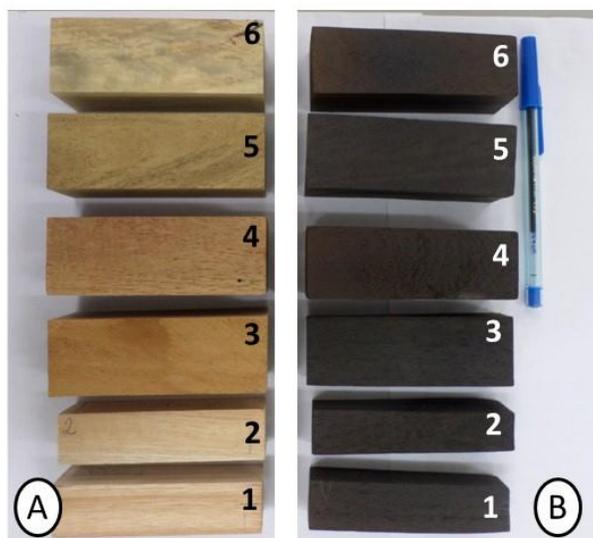


Figura 9 - Forno Macro ATG.



Fonte: Andrade (2014).

As três temperaturas foram utilizadas para representatividade da variação térmica em um forno industrial. Para cada carbonização, os corpos de prova foram colocados em cadinho localizado dentro do reator de pirólise. Quatro termopares foram alocados em torno dos corpos de prova para verificação da temperatura desejada dentro do sistema. Os gases condensáveis produzidos durante o processo de decomposição térmica foram coletados por meio de um condensador conectado ao forno. Após o resfriamento do forno, os carvões produzidos foram retirados do cadinho e levados para sala climatizada até estabilização da umidade.

3.4 Aquisição espectral no Infravermelho Próximo (NIR) em madeira e em carvão

A aquisição de dois espectros de cada corpo de prova no infravermelho próximo foi realizada por meio de um equipamento Bruker (Optik GmbH, Ettlingen, Germany), modelo MPA, que é um espectrômetro baseado em transformada de Fourier equipado com uma esfera de integração e uma fibra ótica. A aquisição espectral foi efetuada diretamente na face radial de cada corpo de prova dos carvões, após o processo de pirólise, por meio da esfera na gama de 12.500 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1} com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} em modo de reflexão difusa. A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada. Cada espectro representou a média de 32 varreduras. O espectrômetro foi conectado a um computador que armazenou os dados dos espectros coletados por meio do programa OPUS, versão 7.5.

3.5 Análise estatística multivariada

Os espectros coletados foram levados para análise estatística multivariada sem pré-tratamentos e tratados por primeira derivada.

O programa estatístico Unscrambler versão 9.7 (CAMO AS, Noruega) foi utilizado para aplicação das análises de componentes principais (PCA, do

inglês *Principal Component Analysis*) e da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares Regression*). A PCA foi utilizada para explorar a dependência dos materiais vegetais estudados por meio de agrupamentos. A calibração multivariada, por meio da análise discriminante por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), foi utilizada para estimativa da categoria (nativas ou plantadas) das amostras de carvão.

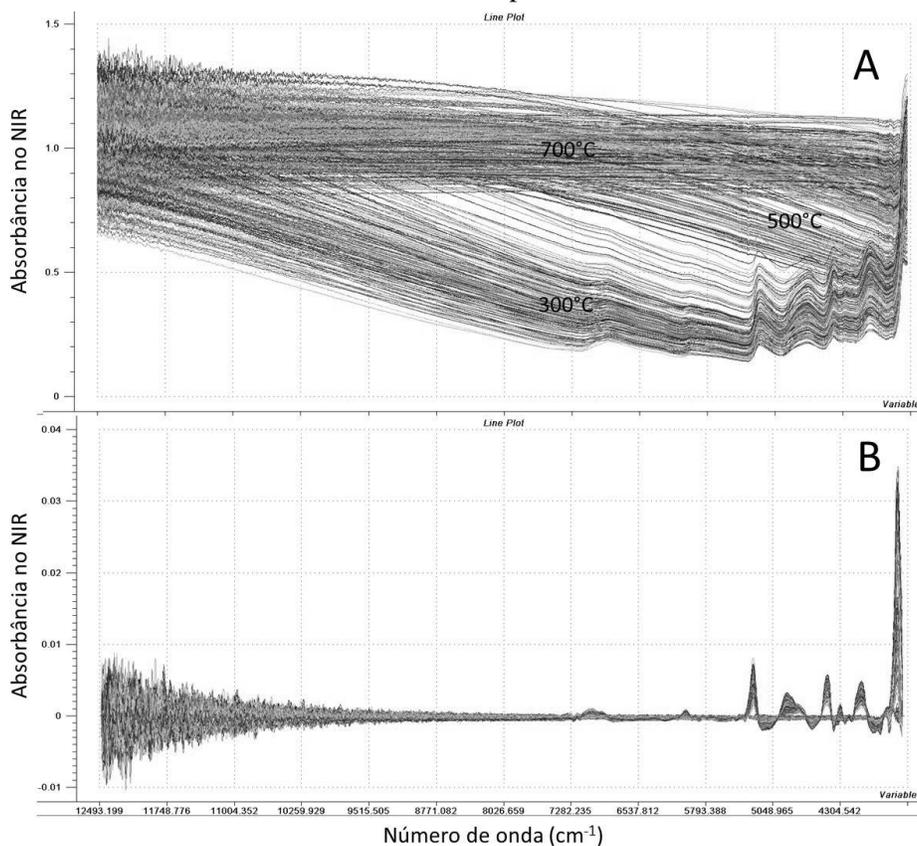
Para a regressão PLS, foram utilizados 3 lotes de espectros de carvões (produzidos a 300°C, 500°C e 700°C) cada um com 180 amostras e um lote com os 540 espectros totais de todos os tratamentos. Os quatro lotes foram utilizados para a realização das análises e geração de quatro modelos por validação cruzada, de forma a prever a classificação dos carvões, como originados de madeiras nativas ou plantadas e gerar o número de variáveis latentes. Após a validação cruzada, foi realizada a validação independente dos modelos, utilizando 20% do total de amostras (selecionadas aleatoriamente) dos grupos 300°C, 500°C, 700°C e do grupo de todos os espectros em conjunto. Os valores estimados (número inteiro) pela regressão PLS foram arredondados para 0 ou 1 e utilizados como variáveis de categoria. Como as estimativas das classes compreendem, também, números menores que zero e maiores que um, as estimativas foram arredondadas e amostras, apresentando valores estimados acima de 0,5, foram considerados pertencentes à classe 1 (madeiras plantadas) enquanto amostras cujas valores estimados foram abaixo de 0,5 foram considerados como 0, pertencentes à classe das madeiras nativas. Cada modelo de regressão PLS foi avaliado pelo erro médio quadrático (RMSE), pelo coeficiente de determinação (R^2) além da porcentagem de acertos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros de carvão no infravermelho próximo (NIR)

Na Figura 10, são apresentados os espectros no NIR, obtidos por meio de esfera de integração medidos em amostras de carvão produzidos em 300°C, 500°C e 700°C, exibindo os espectros sem tratamento e os espectros tratados por primeira derivada.

Figura 10 - Espectros no NIR originais (A) e tratados por primeira derivada (B) medidos em amostras de carvão produzidos a 300°C, 500°C e 700°C.



Em todos os espectros originais, obtidos nas diferentes temperaturas, há a presença de muitos ruídos, os quais não trazem informações úteis para serem utilizadas nas análises. Com a aplicação da primeira derivada, há a diminuição dos mesmos, entretanto, ainda, estão presentes em determinadas faixas de comprimento de onda.

Os espectros, obtidos na temperatura 300°C, apresentam maior número de regiões de absorção no infravermelho próximo com a presença de bandas que permitem atribuição aos polímeros que constituem o material, em relação aos espectros obtidos nas temperaturas 500°C e 700°C. Esse fato reflete a degradação dos constituintes da madeira durante o processo de pirólise (NISGOSKI et al., 2015); na temperatura 300°C, há polímeros que, ainda, não sofreram degradação total ou parcial em relação as temperaturas 500°C e 700°C. Em decorrência desse fato, há a maior interação entre a radiação e os constituintes químicos dos corpos de prova de carvão vegetal produzidos em menor temperatura de carbonização.

4.2 Análise de componentes principais (PCA)

Foram realizadas análises de componentes principais, com os espectros sem pré-tratamento e tratados por primeira derivada, dos carvões oriundos dos diferentes materiais vegetais e obtidos por meio de todos os tratamentos térmicos.

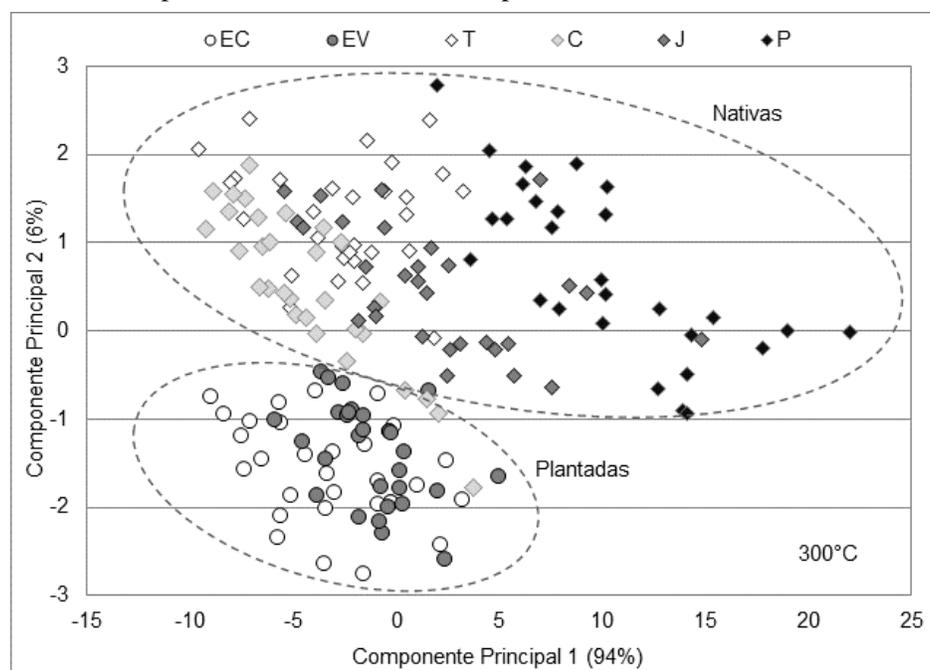
4.2.1 Espectros no NIR sem pré-tratamentos

Na Figura 11, é apresentado o resultado da análise de componentes principais dos espectros no NIR, medidos em amostras de carvões, produzidos com diferentes espécies de madeira a 300°C. É possível observar diferenças entre as amostras de carvão vegetal, em que há a diferenciação, em dois grandes grupos, um contendo escores da análise de componentes principais de amostras de carvões provindos de florestas plantadas (EV: *Eucalyptus* da empresa

Vallourec. EC: *Eucalyptus* da empresa Cenibra.) e outro contendo escores da análise de amostras de carvões originados de espécies nativas (J: jacarandá, P: peroba, C: cedro e T: espécie desconhecida).

Somente com os dados não tratados foi possível distinguir as amostras de carvão de florestas nativas das de florestas plantadas a 300°C. Em que a primeira componente principal explica 94% da variabilidade dos dados analisados enquanto a segunda componente principal explica 6%, totalizando 100% da explicação de toda variação.

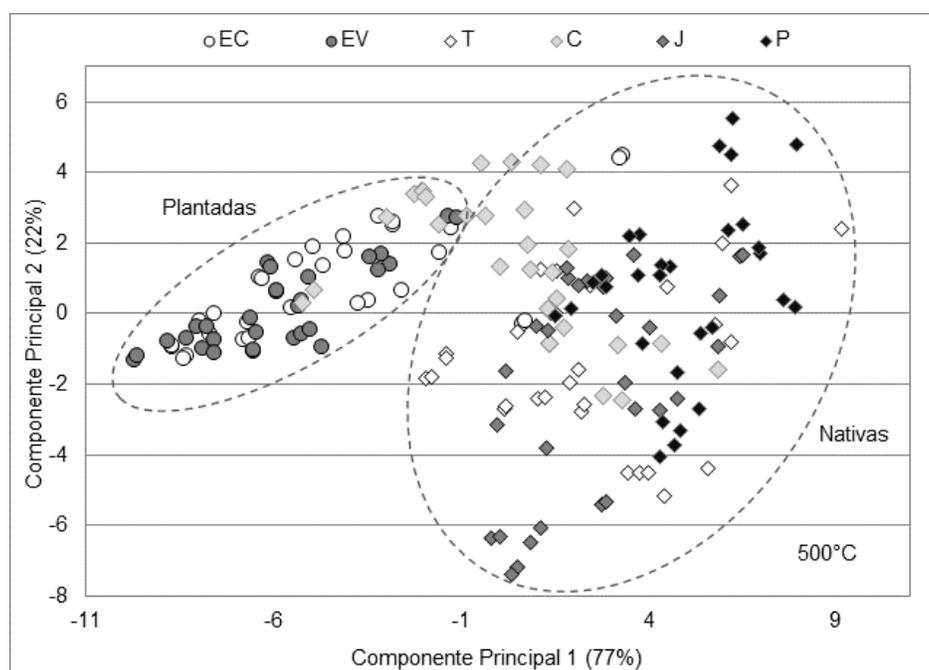
Figura 11 - Gráfico bidimensional dos escores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 300°C.



Na Figura 12, é apresentada a análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvões produzidos a 500°C. É possível observar as diferenças entre as amostras de carvão vegetal, em que há a

diferenciação em dois grandes grupos, um contendo amostras de carvão provindo de florestas plantadas e outro contendo amostras de carvão originado de espécies nativas. Somente a espécie *Cedrela* sp. (C) se agrupa em partes de forma confusa dentro do grupo de carvões não nativos.

Figura 12 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 500°C.

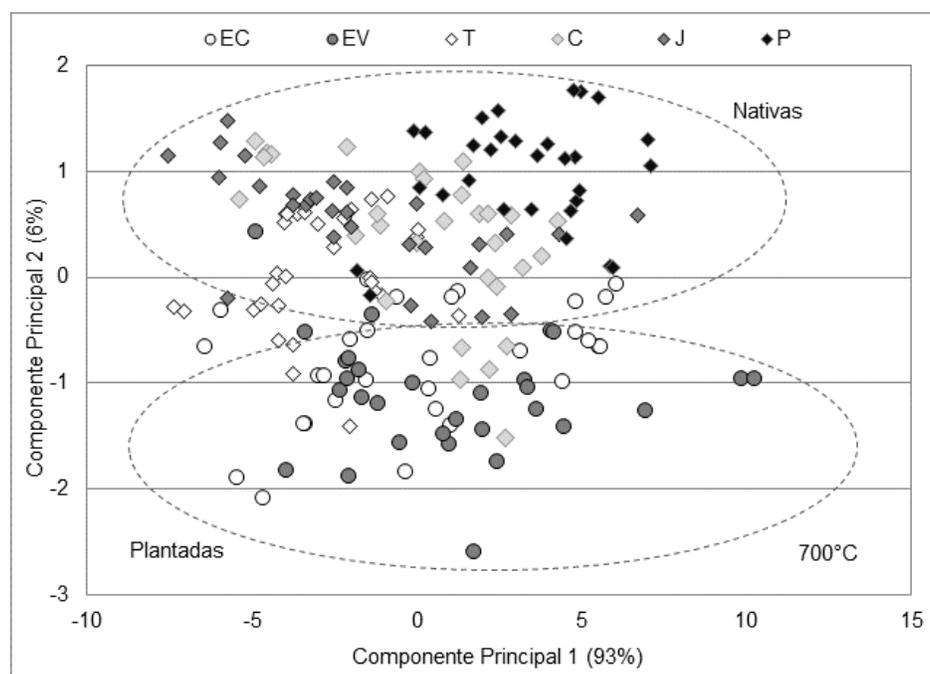


A primeira componente principal explica 77% da variabilidade dos dados analisados enquanto a segunda componente principal explica 22%, totalizando 99% da explicação da variação total. Com a utilização dos dados não tratados, foi possível distinguir as amostras de carvão de florestas nativas das de carvão de florestas plantadas a 500°C.

A Figura 13 apresenta os escores dos corpos de prova de carvões produzidos a 700°C. A primeira componente principal explica 93% da

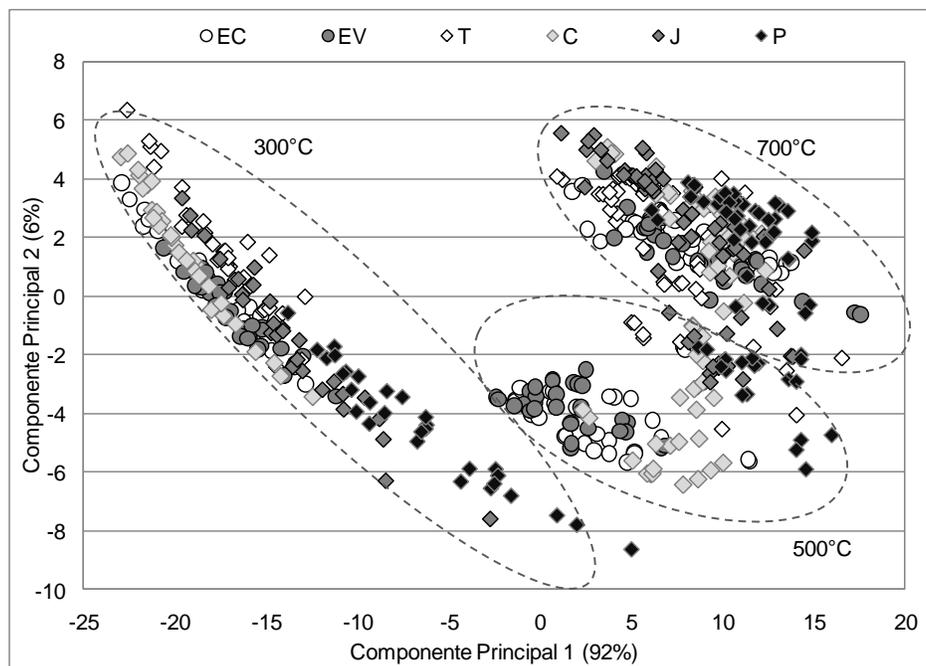
variabilidade dos dados e a segunda componente principal 6%, totalizando 99%. Com os dados não tratados, foi possível diferenciar carvões provindos de espécies nativas e de florestas plantadas em dois diferentes grupos.

Figura 13 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 700°C.



A Figura 14 apresenta a análise de componentes principais dos corpos de provas obtidos em todos os tratamentos térmicos 300°C, 500°C e 700°C. A primeira componente principal explica 92% da variabilidade dos dados e a segunda componente principal 6%, totalizando 98%. Ao analisar todos os corpos de prova, provindos de todas as temperaturas, a separação por temperatura se sobressai em relação à separação por espécie.

Figura 14 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.



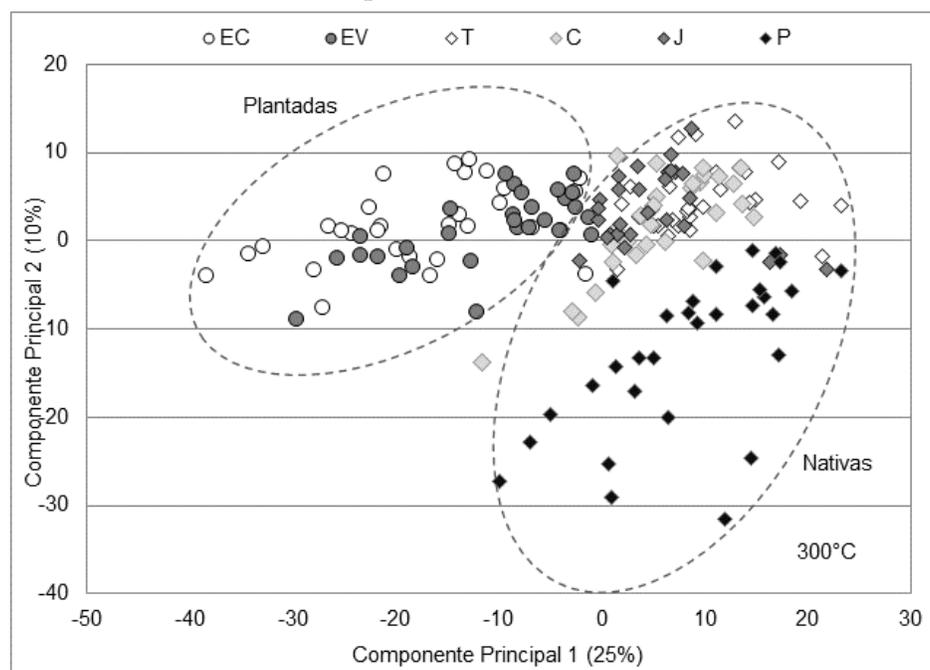
Ao realizar a análise de componentes principais, utilizando somente corpos de prova carbonizados em uma só temperatura, a separação das espécies em dois grandes grupos é possível. Contudo, ao utilizar todas as amostras de todas as temperaturas, não é possível fazer a distinção entre as espécies, pois a separação por temperatura se sobressai.

Diante disso, seria possível uma análise sequencial dos carvões a serem fiscalizados; primeiro, para identificar a temperatura final de carbonização e, em seguida, comparar o espectro da amostra desconhecida com o banco de dados da temperatura que a amostra (supostamente) pertence para, então, em função do grupo de amostras em que o carvão se enquadrar, distingui-lo como proveniente de madeira nativa ou plantada.

4.2.2 Espectros no NIR tratados por primeira derivada

Ao aplicar a primeira derivada nos espectros, provenientes do tratamento térmico a 300°C e, posteriormente, realizar a análise de componentes principais, foi possível realizar a diferenciação das amostras em dois grandes grupos (FIGURA 15). Um grupo contém as amostras de carvões provindos de florestas plantadas e o outro contém amostras de carvões originados de espécies nativas. A primeira componente principal explica 25% da variabilidade dos dados analisados e a segunda componente principal explica 10%, totalizando somente 35%.

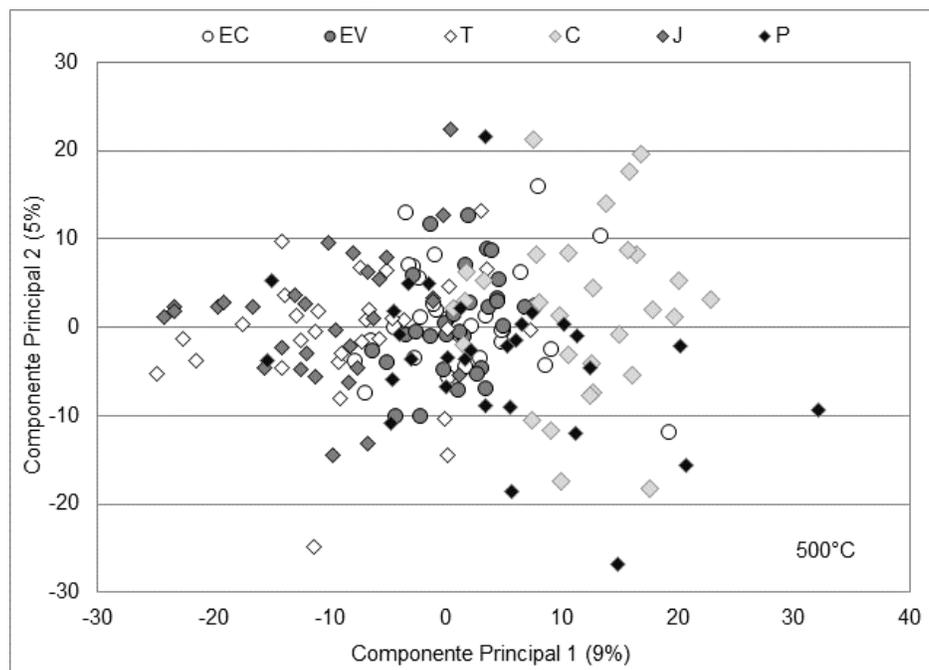
Figura 15 - Análise de componentes principais dos espectros tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 300°C.



Assim como os dados originais, foi possível a distinção entre carvões vegetais provenientes de florestas nativas e de florestas implantadas por meio de reflorestamentos.

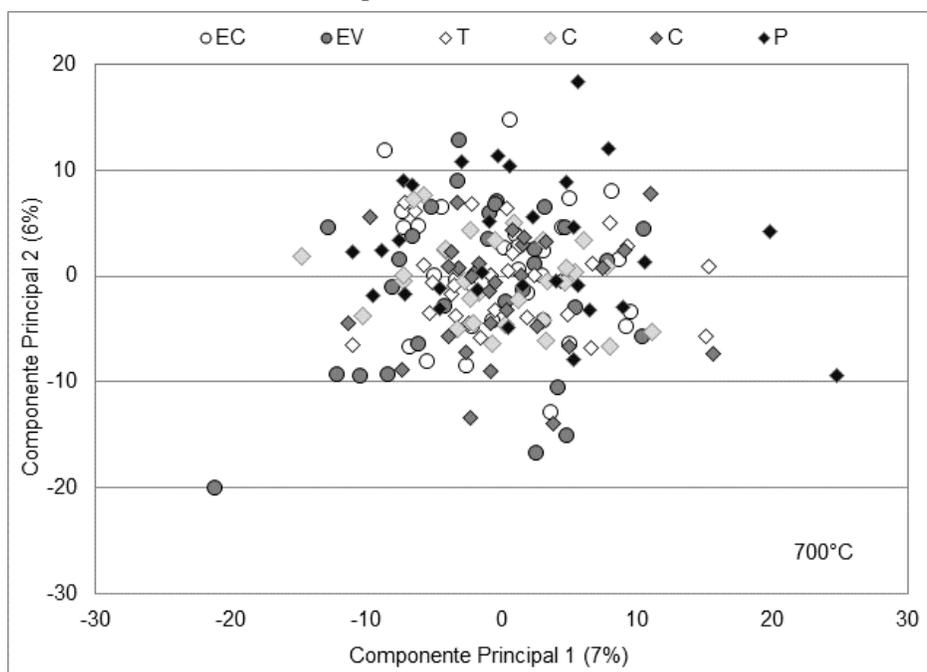
Já, ao analisar os espectros tratados, provenientes da carbonização a 500°C, não foi possível obter a diferenciação das amostras em grupos (FIGURA 16). Os escores de todos os tratamentos se concentraram de forma a impossibilitar a distinção em função da espécie que deu origem ao carvão vegetal. Em que a primeira componente principal explica 9% da variabilidade dos dados analisados e a segunda componente principal explica 5%, totalizando somente 14%.

Figura 16 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 500°C.



Assim como os espectros tratados derivados da carbonização a 500°C, com a análise dos resultantes da pirólise a 700°C, não foi possível obter a distinção das amostras em grupos (FIGURA 17) os quais se concentraram de forma a impossibilitar a discriminação em função da espécie que deu origem ao carvão vegetal. Em que a primeira componente principal explica 7% da variabilidade dos dados analisados e a segunda componente principal explica 6%, totalizando somente 12%.

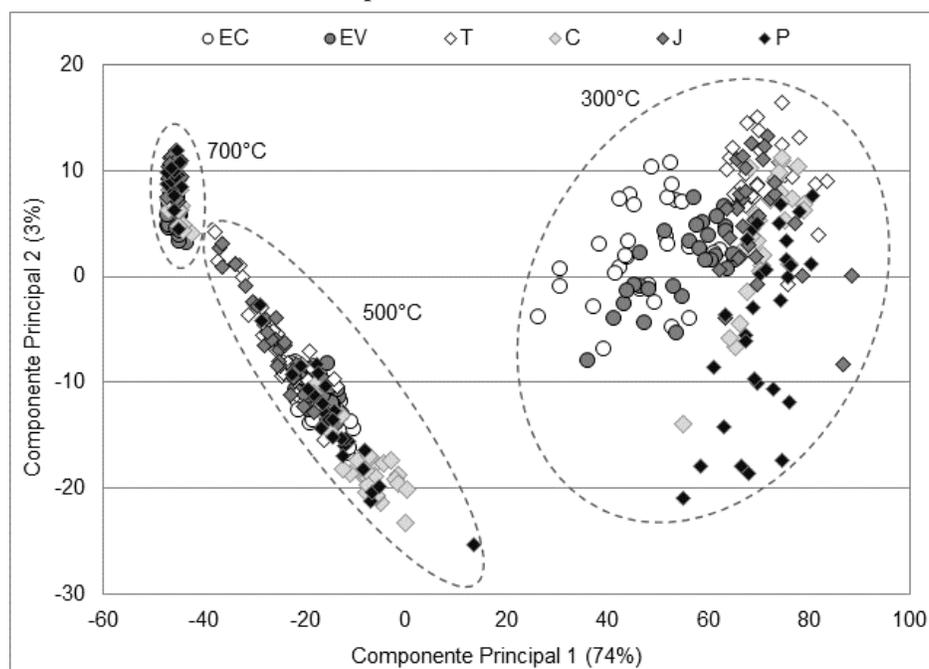
Figura 17 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira a 700°C.



Assim como com os dados sem pré-tratamento, ao analisar os espectros tratados, procedentes de todas as temperaturas, não foi possível obter a discriminação das amostras em grupos em função do material vegetal e, sim, por temperatura final de carbonização (FIGURA 18). A primeira componente

principal explica 74% da variabilidade dos dados analisados e a segunda componente principal explica 3%, totalizando 77%.

Figura 18 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR tratados por primeira derivada e medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.



Tanto para os dados não tratados quanto para os tratados por primeira derivada é possível observar, com a separação das amostras, em função da temperatura, que há diferenças quanto à homogeneidade da distribuição das amostras em cada grupo. As amostras carbonizadas a 300°C estão distribuídas de forma mais heterogênea em relação às amostras dos grupos 500 e 700°C, visto que o último grupo é o que possui concentração das amostras de forma mais homogênea. Isso pode ser explicado pela degradação dos polímeros, em que na maior temperatura a degradação é mais avançada em relação às menores e, com isso, o material se torna mais homogêneo quimicamente (maior

concentração de carbono). E, por isso, como observado na Figura 17, não é possível a separação das espécies na maior temperatura ou esta ocorre de forma confusa na temperatura intermediária (FIGURA 16).

As empresas florestais buscam o melhoramento genético de seus clones, para que esses tenham maior homogeneidade quanto a suas propriedades, assim, como maior qualidade para produção de carvão vegetal, principalmente, para uso siderúrgico. Como foi possível observar na Figura 18, a homogeneidade dos materiais genéticos foi mais pronunciada em função da temperatura final e não somente em virtude da variação genética dos materiais. Este resultado sugere que as empresas devam dar mais atenção aos parâmetros do processo de carbonização, como a temperatura final, do que somente à qualidade de sua matéria prima, se quiserem obter um carvão de qualidade mais homogênea.

4.3 Classificação da origem do carvão por PLS-R

Foi realizado a classificação da origem dos carvões vegetais, oriundos dos diferentes materiais vegetais e produzidos em todos os tratamentos térmicos, por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) utilizando validação cruzada e validação independente.

4.3.1 Validação cruzada

Foi aplicada a calibração multivariada, com a utilização da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R), aos dados espectrais para obtenção de modelos capazes de prever a classificação das amostras de carvões como originados de madeiras nativas ou de plantadas. Foi obtido modelo para o lote de carvões obtidos a 300°C, a 500°C, a 700°C e para todas as temperaturas em conjunto. Para os modelos a 300°C, 700°C, 500°C e, todos em conjunto, foram, respectivamente, utilizadas seis, três e quatro variáveis latentes (LV). Os parâmetros estatísticos de desempenho dos modelos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de desempenho do modelo PLS-R para classificação das amostras de carvão em função de sua origem.

Modelo	R ² c	RMSEC	R ² cv	RMSECV	LV
300°C	0,884	0,160	0,817	0,204	6
500°C	0,755	0,233	0,729	0,246	4
700°C	0,572	0,308	0,561	0,314	3
Todos	0,487	0,338	0,479	0,342	4

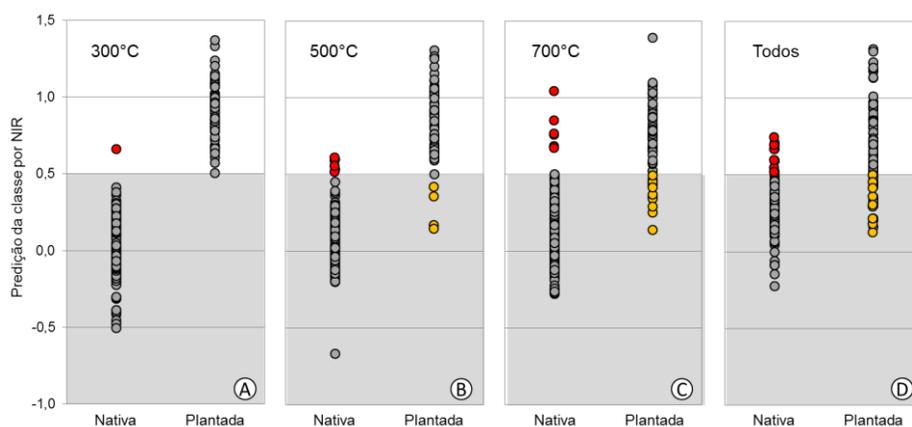
R²c: Coeficiente de determinação para a calibração. RMSEC: Erro médio quadrático para a calibração. R²cv: Coeficiente de determinação para a validação cruzada. RMSECV: Erro médio quadrático para a validação cruzada. LV: Variáveis latentes.

Quanto aos parâmetros de desempenho do modelo, apresentados na Tabela 1, o menor erro para a calibração (RMSEC= 0,160) e, para a validação (RMSECV= 0,204), é observado para o conjunto de amostras de carvões originadas a 300°C que, também, apresenta maior valor para os coeficientes de correlação (R²c= 0,884 e R²cv= 0,817). Enquanto o conjunto de dados com as amostras de carvões originadas em todos os tratamentos térmicos, apresentou o maior erro (RMSEC= 0,338 e RMSECV=0,342) e menor Coeficiente de determinação (R²c= 0,487 e R²cv= 0,479). Portanto, o modelo obtido, para classificação da origem dos carvões originados na menor temperatura (300°C), apresentou melhor desempenho. O modelo menos robusto foi obtido para as amostras de carvões oriundas de todos os tratamentos térmicos em conjunto.

A Figura 19 apresenta a classificação realizada, utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R), para as amostras de carvões provenientes de madeiras nativas e plantadas. Amostras com valores estimados inferiores a 0,5 pertencem à categoria das madeiras nativas enquanto amostras, cujas estimativas foram superiores a 0,5, pertencem à categoria das madeiras plantadas. Na Figura 19A, é apresentada a classificação dos carvões produzidos a 300°C; na Figura 19B dos carvões produzidos a 500°C; na Figura 19C dos carvões produzidos a 700°C e na Figura 19D é apresentada a classificação de todas as amostras. Para lote carbonizado a 300°C, as amostras foram

classificadas corretamente, somente uma classificação incorreta, enquanto os lotes de carvões produzidos a 500°C, 700°C e todas as amostras juntas apresentaram maior número de classificações incorretas.

Figura 19 - Classificação das amostras de carvão como nativas ou plantadas por meio de análises por regressão PLS de todos os tratamentos separadamente e em conjunto.



Legenda: Cor vermelha representa amostras classificadas incorretamente como plantadas e cor amarela como nativas. A: Amostras de carvão originadas a 300°C. B: Amostras de carvão originadas a 500°C. C: Amostras de carvão originadas a 700°C. D: Todas as amostras.

As relações do número de amostras de carvões classificadas corretamente, por meio das análises PLS-R, estão apresentadas na Tabela 2. No grupo dos carvões produzidos a 300°C, dos 120 espectros adquiridos de carvões nativos, somente um, da espécie *Cedrela* sp., foi classificado incorretamente como proveniente de carvões plantados. Dos 60 espectros adquiridos de carvões produzidos com madeiras plantadas, nenhum foi classificado incorretamente. Obtendo 99,2% e 100% de classificações corretas para amostras nativas e plantadas, respectivamente. Tal modelo apresentou ótima eficácia podendo ser utilizado na predição de carvões.

Tabela 2 - Predição das amostras como nativas ou plantadas por meio da análise PLS-R dos tratamentos térmicos separados e em conjunto.

Grupo	Tipo	Nº	Predição NIR		Classificação correta	%	Classificação incorreta por material genético					
			Nativa	Plantada			EC	EV	C	J	P	T
300	Nativa	120	119	1	119	99,2			1			
	Plantada	60	0	60	60	100						
500	Nativa	120	114	6	114	95,0			6			
	Plantada	60	4	56	56	93,3	4					
700	Nativa	120	111	7	111	94,2			5			2
	Plantada	60	13	48	48	78,3	10	3				
Todos	Nativa	360	339	21	339	94,2			12	1		8
	Plantada	180	61	119	119	66,1	25	36				

EC: Clones de *Eucalyptus* sp. da empresa Cenibra. EV: Clones de *Eucalyptus* sp. da empresa Vallourec. C: *Cedrela* sp. J: *Jacarandá* sp. P: *Aspidosperma* sp. T: Espécie desconhecida.

O grupo dos carvões produzidos a 500°C obteve seis classificações incorretas dos 120 espectros obtidos de carvões nativos e quatro dos 60 espectros obtidos dos carvões provenientes de madeiras plantadas. As seis classificações errôneas de carvões nativos foram provenientes de espectros da espécie *Cedrela* sp. e as quatro classificações de carvões plantados foram de clones de *Eucalyptus* da empresa Cenibra. A eficiência desse modelo para amostras nativas e plantadas foi de 95% e 93,3% de classificações corretas, respectivamente. Tais valores de porcentagens evidenciam a efetividade do modelo uma vez que são altos.

Para o grupo dos carvões, obtidos por meio de carbonizações a 700°C, foram classificados incorretamente sete espectros de carvões nativos e 13 de carvões plantados. Dos espectros de carvões nativos classificados de forma incorreta cinco são provenientes da espécie *Cedrela* sp. e dois da espécie desconhecida. Dos espectros de carvões plantados, 10 são provenientes dos clones de *Eucalyptus* da empresa Cenibra e três da empresa Vallourec.

Ao realizar a análise com os espectros obtidos das amostras de todos os tratamentos térmicos, dos 360 espectros de carvões provenientes de madeiras nativas, 339 foram preditos corretamente e 21 obtiveram predição incorreta. Tais números levaram a uma porcentagem de acertos na predição para amostras nativas e plantadas de 94,2% e 78,3%, respectivamente. A predição das amostras nativas de forma correta apresentou alta efetividade, ao analisar a porcentagem de acertos, já as amostras plantadas apresentou valor menor (78,3%) que, ainda assim, é considerável. Como o objetivo é a identificação de amostras nativas e a sua predição obteve boa eficácia, esse modelo pode ser utilizado. Dos 21 espectros classificados incorretamente, 12 são provenientes da espécie *Cedrela* sp. (C), 8 da espécie *Aspidosperma* sp. (P) e 1 da espécie desconhecida (T). Dos 180 espectros de carvões oriundos de madeiras plantadas, 61 foram preditos incorretamente como oriundos de madeiras nativas. Desses 61 espectros de carvões plantados classificados incorretamente, 25 são oriundos de clones de *Eucalyptus* da empresa Cenibra (EC) e 36 da empresa Vallourec (EV).

Em todos os grupos dos modelos obtidos, a espécie cedro apresentou maior número de amostras preditas incorretamente. Isso pode ser associado a sua constituição química, uma vez que a técnica NIRS se baseia na interação da radiação com os constituintes químicos do material, gerando espectros, em função dessa resposta da interação, os espectros obtidos do cedro podem ter sido parecidos com os dos materiais vegetais provenientes de reflorestamentos.

O grupo, contendo a predição das amostras obtidas em todas as temperaturas de carbonização, obteve 82 amostras preditas incorretamente. Desse total, 17 são amostras oriundas da temperatura 300°C, 16 da temperatura 500°C e 49 de 700°C. A análise feita com as amostras produzidas à maior temperatura obteve maior número de classificações incorretas, assim como as predições do modelo do grupo 700°C (TABELA 2). Este resultado evidencia que o modelo, com amostras obtidas na maior temperatura de carbonização,

obteve menor eficácia, isso pode ser associado ao menor número de bandas de interação da radiação com os constituintes químicos dos carvões obtidos nessa temperatura de carbonização (FIGURA 10).

Portanto, a predição para o grupo dos carvões originados a 300°C obteve melhor resultado com somente 0,8% de classificação incorreta para amostras originadas de madeiras nativas e 0% para originadas de madeiras plantadas, seguida dos carvões originados a 500°C com 5% e 6,7% de classificações incorretas para amostras nativas e plantadas, respectivamente. Para os grupos de amostras a 700°C e de todos os tratamentos térmicos em conjunto a predição apresentou maior porcentagem de erros; para amostras nativas foram obtidos 5,8% de classificações incorretas e para amostras plantadas 21,7% e 33,9%, respectivamente.

4.3.2 Validação independente

Ao aplicar os modelos, nos grupos das amostras teste, foram obtidos seus parâmetros de avaliação do desempenho conforme a Tabela 3. Novamente o modelo, para o grupo de menor temperatura final de carbonização (300°C), obteve maior Coeficiente de determinação e menor erro médio quadrático tanto para a calibração quanto para a validação, seguido dos modelos para 500°C, 700°C e todos os espectros em conjunto. Todos esses demais grupos obtiveram pouca variação no erro comparado ao modelo com espectros obtidos de amostras produzidas em menor temperatura, apresentando robustez. Porém obteve grande diminuição nos valores de Coeficiente de determinação.

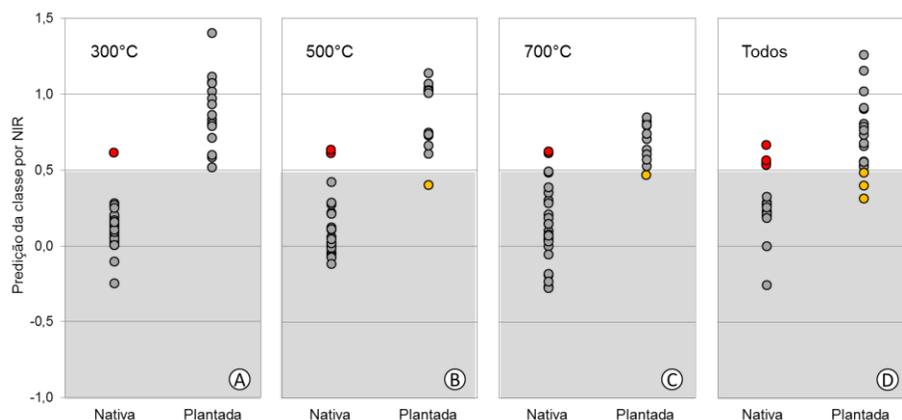
Tabela 3 - Parâmetros de desempenho dos modelos por PLS-R para classificação das amostras teste.

Modelo	R ² c	RMSEC	R ² p	RMSEP	LV
300	0,898	0,148	0,796	0,227	6
500	0,760	0,230	0,744	0,244	4
700	0,551	0,317	0,562	0,306	3
Todos	0,517	0,328	0,475	0,342	4

R²c: Coeficiente de determinação para a calibração. RMSEC: Erro médio quadrático para a calibração. R²p: Coeficiente de determinação para a validação independente. RMSEP: Erro médio quadrático para a validação independente. LV: Variáveis latentes.

A Figura 20 apresenta a classificação realizada para as amostras de carvões plantadas e nativas provenientes do lote teste. Assim como na validação cruzada, com as amostras testes, o lote carbonizado a 300°C obteve maior eficiência nas classificações, somente uma classificação incorreta. Para os demais lotes, espectros de amostras de carvões produzidos a 500°C, 700°C e todas as amostras em conjunto ocorreu o aumento do número de classificações incorretas. O detalhamento do número de classificações corretas está apresentado na Tabela 5.

Figura 20 - Classificação das amostras de carvão como nativas ou plantadas por meio de análises PLS-R de todos os tratamentos separadamente e em conjunto.



Legenda: Cor vermelha representa amostras classificadas incorretamente como plantadas e cor amarela como nativas. A: Amostras de carvão originadas a 300°C. B: Amostras de carvão originadas a 500°C. C: Amostras de carvão originadas a 700°C. D: Todas as amostras.

O grupo teste, contendo espectros de carvões produzidos em temperatura final de 300°C, foi composto de 21 amostras nativas e 15 amostras plantadas (TABELA 4). Ao aplicar o modelo de previsão, 20 amostras nativas e 15 amostras plantadas foram classificadas corretamente. A única amostra nativa classificada incorretamente pertence à espécie cedro, assim como na validação cruzada.

Tabela 4 - Predição das amostras de grupo teste como nativas ou plantadas por meio da análise PLS-R.

Grupo	Tipo	Nº	Predição NIR		Classificação correta	%	Classificação incorreta por material genético					
			Nativa	Plantada			EC	EV	C	J	P	T
300	Nativa	21	20	1	20	95,2			1			
	Plantada	15	0	15	15	100						
500	Nativa	23	21	2	21	91,3			2			
	Plantada	13	1	12	12	92,3	1					
700	Nativa	25	23	2	23	92,0			1		1	
	Plantada	11	1	10	10	90,9	1					
Todos	Nativa	72	62	10	62	86,0			4	1		5
	Plantada	36	8	28	28	77,7	3	5				

EC: Clones de *Eucalyptus* sp. da empresa Cenibra. EV: Clones de *Eucalyptus* sp. da empresa Vallourec. C: *Cedrela* sp. J: *Jacarandá* sp. P: *Aspidosperma* sp. T: Espécie desconhecida.

Ao realizar a validação do modelo do grupo de espectros 500°C, das 23 amostras nativas duas foram classificadas incorretamente e, das 13 amostras plantadas, somente uma foi classificada de forma incorreta. Novamente, as duas amostras nativas classificadas incorretamente pertencem à espécie cedro, evidenciando a semelhança dos espectros dessa espécie com os dos clones provenientes de reflorestamentos. Já a amostra plantada classificada incorretamente, pertence ao clone oriundo da empresa Cenibra.

Para a validação independente do modelo 700°C, duas amostras nativas e uma amostra plantada foram classificadas incorretamente, apresentando efetividade semelhante ao modelo obtido para a predição de amostras oriundas da temperatura final 500°C. Também, para esse modelo, das duas amostras nativas classificadas incorretamente, uma pertence à espécie cedro e uma à espécie peroba e a amostra plantada é, novamente, proveniente da empresa Cenibra.

Para a validação do modelo contendo espectros de todas as amostras, das 72 amostras nativas, 62 foram classificadas corretamente e das 36 amostras plantadas 28 foram classificadas de forma correta. Das amostras nativas classificadas incorretamente, quatro são oriundas da espécie cedro, uma da espécie jacarandá e cinco da espécie desconhecida. Das amostras plantadas, três da empresa Cenibra e cinco da empresa Vallourec, foram classificadas incorretamente. Ainda, com o maior número de classificações incorretas comparado aos demais modelos, tal modelo apresentou um grande número de acertos podendo ser utilizado.

Todos os modelos apresentaram robustez ao analisar a porcentagem de acertos de suas predições. O grupo dos carvões originados a 300°C, obteve melhor resultado com 95,2% de predições corretas para amostras nativas e 100% para amostras plantadas. Seguido pelos modelos a 500°C, 700°C e todos com, respectivamente, 91,3%, 92% e 86% de predições corretas, para amostras originadas de madeiras nativas e 92,3%, 90,9% e 77,7% de predições corretas para amostras originadas de madeiras plantadas. Podem esses serem utilizados na classificação de amostras de carvões originados dos materiais genéticos estudados como oriundos de madeiras nativas ou de reflorestamentos.

4.4 Perspectivas

Espera-se que este trabalho possa contribuir com informações importantes, para dar prosseguimento aos estudos sobre outras espécies florestais, gerando um banco de dados que possa ser utilizado na identificação da origem do carvão vegetal.

Espera-se que seja possível a análise sequencial dos espectros dos carvões identificando, primeiramente, a temperatura final de carbonização utilizada na produção do carvão e, em seguida, a origem dos carvões.

5 CONCLUSÃO

- a) É possível distinguir carvões provenientes de madeiras nativas e de plantadas, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) associada à análise de componentes principais, desde que a análise seja feita com amostras produzidas sob as mesmas condições de temperatura final de carbonização.
- b) Os agrupamentos resultantes da análise de componentes principais (PCA), para os espectros no NIR sem tratamentos medidos no carvão, apresentaram melhores resultados do que com os espectros tratados por primeira derivada.
- c) A espectroscopia no NIR associada à PCA não foi capaz de diferenciar carvões nativos de plantados utilizando, simultaneamente, amostras produzidas em diferentes temperaturas.
- d) A predição das classes nativas ou plantadas, por meio da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), apresentou maior percentual de acerto para os carvões produzidos a 300°C, seguidos pelas análises feitas com os carvões produzidos a 500°C, a 700°C e, finalmente, pelo lote contendo todas as amostras analisadas simultaneamente.
- e) Quanto maior a temperatura final de carbonização adotada na produção do carvão, menor é a eficiência da espectroscopia no NIR em distinguir os carvões em função da madeira que lhe deu origem.

REFERÊNCIAS

ALÉ, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical behavior of norway spruce (*Picea abies*) at 180-225 C. **Wood Science and Technology**, New York, v. 36, n. 2, p. 163-171, Apr. 2002.

ANDRADE, C. R. et al. Near infrared spectroscopy for estimating Eucalyptus charcoal properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 20, n. 6, p. 657-666, Dec. 2012.

ANDRADE, F. W. C. **Teste em equipamento Macro ATG: rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica na pirólise da madeira de *Eucalyptus***. 2015. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília, 2013. 146 p.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instrução Normativa nº 112, de 21 de agosto de 2006. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 23 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/diarios/696645/pg-58-secao-1-diario-oficial-da-uniao-dou-de-23-08-2006>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester: J. Wiley, 2003. 489 p.

BRITO, J. O. **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. São Paulo: IPEF, 1990. 19 p. (Documentos Florestais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade de São Paulo, 9).

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: J. Wiley, 1963. 689 p.

CONESA J. A. et al. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 254, n. 1, p. 175-192, Apr. 1995.

DAVRIEUX, F. et al. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, Apr. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. de Gruyter, 1989. 613 p.

FERREIRA, M. C. Multivariate QSAR. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 6, p. 742-753, Nov./Dec. 2002.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Forestry**: forestry production and trade. Rome, 2014. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/F/*/E>. Acesso em: 10 mar. 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2015**. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2013**. Rio de Janeiro, 2013. 69 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Combate à produção ilegal de carvão desencadeia oito mandados de busca e apreensão na Bahia**. Brasília, 2013a. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/combate-a-producao-ilegal-de-carvaodesencadeia-oito-mandados-de-busca-e-apreensao-na-bahia>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **IBAMA autua carvoarias de Mato Grosso em mais de R\$ 63 milhões**. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/ibama-autua-carvoarias-de-mato-grosso-em-mais-de-r-63-milhoes>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **IBAMA impede fraude que legalizaria 2,7 mil caminhões de carvão ilegal no Pará**. Brasília, 2013b. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/ibama-impede-fraude-que-legalizaria-27-mil-caminhoes-de-carvao-ilegal-no-para>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **IBAMA realiza operação de fiscalização para coibir o comércio ilegal de carvão e proteger Cerrado e Caatinga**. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/ibama-realiza-operacao-de-fiscalizacao-para-coibir-o-comercio-ilegal-de-carvao-e-proteger-cerrado-e-caatinga>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. 1202 p.

MASOUM, S. Discrimination of wines based on 2D NMR spectra using learning vector quantization neural networks and partial least squares discriminant analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 558, n. 1, p. 144-149, Feb. 2006.

MONTEIRO, T. C. et al. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 16-381, July/Sept. 2010.

MUNIZ, G. I. B. et al. SEM and NIR characterization of four forest species charcoal. **Wood Science and Technology**, New York, v. 47, n. 4, p. 815-823, Apr. 2013.

NISGOSKI, S. et al. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 3, p. 183-190, 2015.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, Mar./Apr. 2003.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 863-871, Nov./Dec. 2003.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC, 2005. 485 p.

TIMM, N. H. **Applied multivariate analysis**. New York: Springer, 2002. 693 p.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of wood**. New York: Academic, 1970. 692 p.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.
Fuel, London, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, Aug. 2007.