



LÍVIA RIBEIRO COSTA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA AVALIAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL**

**LAVRAS – MG
2017**

LÍVIA RIBEIRO COSTA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
AVALIAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL**

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. Paulo Fernando Trugilho
Coorientador

**LAVRAS – MG
2017**

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

Costa, Livia Ribeiro.

Aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo para
avaliação do carvão vegetal / Livia Ribeiro Costa. - 2017.

61 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. NIR. 2. Carvão vegetal. 3. Análise multivariada. I. Hein,
Paulo Ricardo Gherardi. II. Trugilho, Paulo Fernando . III. Título.

LÍVIA RIBEIRO COSTA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
AVALIAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL
APPLICATION OF NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY FOR EVALUATION OF
CHARCOAL**

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 20 de março de 2017.

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein UFLA

Dra. Priscila Ferreira de Sales IFMG

Dr. Tiago José Pires de Oliveira UFLA

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho
Coorientador

**LAVRAS – MG
2017**

*À minha Vó Mariinha, exemplo de
amor, carinho e cuidado.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, sabedoria e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais e essenciais, que me ajudaram e não mediram esforços durante a realização do mestrado e desta dissertação. A estas pessoas dirijo aqui meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Paulo Hein, meu orientador, que me despertou o interesse por este trabalho, acreditando em mim, compartilhando comigo suas ideias, conhecimentos e competências necessárias para a concretização deste trabalho.

Ao professor Paulo Trugilho, pela coorientação e colaboração, exemplo de competência, trabalho e experiência.

Não poderia deixar de agradecer à Universidade Federal de Lavras pela oportunidade de me formar em Engenharia Florestal e agora mestre.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, aos professores pelo conhecimento compartilhado e aos funcionários, em especial a Raisa, sempre sorridente e disposta a ajudar.

Aos membros da banca examinadora pelas discussões, sugestões e correções.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. Ao CNPq e à FAPEMIG.

Aos colegas da CTM, em especial aos amigos da “salinha” e do mestrado 2015/2, que compartilharam alegrias, angústias, conhecimentos e resenhas na hora do almoço. Quero deixar meu carinho para as minhas amigas Thaw, Nai e Poli, que fizeram dessa caminhada mais leve e prazerosa, as quais sentirei muitas saudades.

À minha família, que sempre me incentivaram e torceram por mim, com pensamentos positivos e orações.

Ao Renato, meu namorado e companheiro de todas as horas, pelo amor, carinho, paciência, companheirismo e incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho!

Muito obrigada!

RESUMO

Para controlar a qualidade de seus produtos, as siderurgias a carvão vegetal necessitam de tecnologias capazes de estimar as características de seu agente bio redutor de forma rápida e confiável, pois as análises convencionais são onerosas e demoradas. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem sido aplicada com sucesso na determinação de propriedades do carvão vegetal, permitindo a classificação do material em tempo real. Não há na literatura estudos que aplicaram a técnica para avaliar a temperatura de carbonização e a densidade do material carbonáceo. Assim, o objetivo deste estudo foi estabelecer modelos multivariados para estimativa do rendimento gravimétrico da carbonização (RGC), densidade relativa aparente (DRA) e temperatura final de carbonização (TFC) do carvão vegetal por meio da espectroscopia no NIR. Clones de *Eucalyptus* provenientes de plantios comerciais manejados para fins energéticos e produção de celulose e papel foram utilizados. Corpos de prova prismáticos de madeiras com dimensões nominais de 25 mm x 25 mm x 80 mm foram carbonizados em temperaturas finais de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C. Espectros no NIR medidos diretamente sobre 160 amostras de carvão foram correlacionados com valores de RGC e DRA obtidos por meio de análises convencionais realizados em laboratório. Análise de componentes principais (PCA), regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foram utilizadas a partir das informações espectrais e experimentais. A técnica NIRS associada a PLS-R foi capaz de prever a TFC e RGC apresentando coeficientes de determinação na validação cruzada (R^2_{cv}) de 0,96 e 0,85, respectivamente. Não foi possível prever a densidade relativa aparente do carvão vegetal com base na assinatura espectral dos carvões. Os tratamentos matemáticos não forneceram melhores calibrações para as propriedades avaliadas do carvão vegetal. Validações cruzadas e externas apresentaram estatísticas semelhantes, confirmando a capacidade da espectroscopia no NIR associada à estatística multivariada em controlar a qualidade do carvão. A classificação das amostras em grupos de temperatura de carbonização através da PLS-DA obteve 100% de classificação correta, exceto para temperatura de 500°C (97,5%). A partir dos modelos desenvolvidos, é possível prever as características do carvão como o rendimento gravimétrico e a temperatura de pirólise. Esse trabalho servirá como uma referência para o desenvolvimento de novos estudos e aplicações da técnica no NIR em carvão vegetal.

Palavras-chave: Carvão vegetal. Espectroscopia no NIR. PCA. Regressão PLS. PLS-DA.

ABSTRACT

For controlling the quality of their products, charcoal steels mills require technologies capable of predicting the characteristics of their bioreducing agent quickly and reliably, since conventional analyzes are expensive and time-consuming. Near infrared spectroscopy (NIR) has been successfully applied to determine charcoal properties, allowing material classification in real time. There are no studies in the literature that applied the technique to evaluate the carbonization temperature and the density of the carbonaceous material. Thus, this study aimed to establish multivariate models to estimate gravimetric carbonization yield (GCY), apparent relative density (ARD) and final carbonization temperature (FTC of Eucalyptus charcoal by NIR spectroscopy. *Eucalyptus* clones from commercial plantations managed for energy purposes and pulp and paper production were used. Wood prismatic specimens with nominal dimensions of 25 mm x 25 mm x 80 mm were carbonized at final temperatures of 400°C, 500°C, 600°C and 700°C. NIR spectra measured directly on 160 charcoal specimens were correlated with GCY and ARD values obtained through conventional laboratory analyzes. Principal component analysis (PCA), partial least squares regression (PLS-R) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were utilized based in spectral and experimental information. The NIRS technique associated with PLS-R was able to predict FTP and GCY presenting cross-validation coefficients (R^2_{cv}) of 0.96 and 0.85, respectively. It was not possible to predict apparent relative density based on charcoal spectral signature. Mathematical treatments did not provide better calibrations for the charcoal properties evaluated. Crossed and independent validations presented similar statistics, confirming NIR spectroscopy capacity associated with multivariate statistics at controlling charcoal quality. Specimen's classifications into carbonization temperature groups through PLS-DA obtained 100% correct classification, except for 500°C temperature (97.5%). From the developed models, it is possible to predict charcoal characteristics such as gravimetric carbonization yield and final pyrolysis temperature. This work will serve as a reference for the development of new studies and applications of the technique NIR in charcoal.

Keywords: Charcoal. NIR spectroscopy. PCA. Regression PLS. PLS-DA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção mundial de carvão vegetal (A) e os principais países produtores de carvão vegetal em 2014 (B)	13
Figura 2 - Composição da área plantada por segmento em 2015	14
Figura 3 - Radiação eletromagnética (propagação de ondas e propriedades)	18
Figura 4 - Espectro eletromagnético.....	19
Figura 5 - Esquema de um espectrômetro	20
Figura 6 - Esquema do processo de decomposição por PCA	27
Figura 7 - Forno elétrico do tipo mufla e seus acessórios	33
Figura 8 - Amostras dentro da cápsula do forno mufla antes (A) e após (B) a carbonização ..	34
Figura 9 - Espectrômetro Bruker acoplado ao computador com destaque para a esfera de integração	34
Figura 10 - Método hidrostático para determinação da densidade relativa aparente do carvão	36
Figura 11 - Média por temperatura dos espectros NIR originais (A) e tratados com primeira derivada (B)	40
Figura 12 - Gráfico de dispersão bidimensional para PC1 e PC2 da análise de componentes principais (PCA) dos espectros no NIR a partir de carvões produzidos até 400°C, 500°C, 600°C e 700°C	42
Figura 13 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) em porcentagem.....	45
Figura 14 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para densidade relativa aparente do carvão (DRA) em g/cm ³	46
Figura 15 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para densidade relativa aparente (DRA) do carvão carbonizados a 400°C (A), 500°C (B), 600°C (C) e 700°C (D) excluindo os números de onda de 9000 a 12000 cm ⁻¹	47
Figura 16 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para temperatura de carbonização em °C	48
Figura 17 - Classificação das amostras de carvão vegetal de acordo com temperatura de carbonização (A – 400°C, B – 500°C, C – 600°C e D – 700°C) por análise de PLS-R com validação cruzada	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos trabalhos relacionando a técnica NIRS e o carvão vegetal.....	22
Tabela 2 - Estatística descritiva das propriedades avaliadas em laboratório.....	38
Tabela 3 - Calibração e validação cruzada para as características estudadas do carvão vegetal por PLS - R	43
Tabela 4 - Calibração e validação externa para as características estudadas do carvão vegetal por PLS – R utilizando todas as amostras.....	49
Tabela 5 - Validação cruzada e validação externa para cada temperatura de carbonização por PLS-DA.....	50
Tabela 6 - Predição da temperatura de carbonização por análise PLS – DA com validação cruzada e externa.....	52

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1.	Importância e uso do Carvão vegetal	12
2.2.	Propriedades do carvão vegetal e do processo de transformação	15
2.2.1.	Rendimento gravimétrico da carbonização	15
2.2.2.	Densidade aparente do carvão	16
2.2.3.	Temperatura final de carbonização	16
2.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo	18
2.3.1.	Princípio da técnica	18
2.3.2.	Origem da informação espectral	19
2.3.3.	Vantagens e desvantagens da espectroscopia no NIR	21
2.3.4.	Avaliação do carvão pela espectroscopia no NIR	22
2.4.	Análise Multivariada de dados espectrais	26
2.4.1.	Análises qualitativas	26
2.4.2.	Análise quantitativa	28
2.4.3.	Otimização de modelos multivariados	30
3.	MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1.	Material biológico	32
3.2.	Carbonizações	33
3.3.	Espectroscopia no NIR	34
3.4.	Caracterização do carvão vegetal	35
3.4.1.	Rendimento gravimétrico da carbonização	35
3.4.2.	Densidade relativa aparente	35
3.5.	Análise estatística	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1.	Caracterização do carvão	38
4.2.	Espectros no NIR	39
4.3.	Análise de componentes principais (PCA)	41
4.4.	Análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R)	42
4.4.1.	Validação cruzada	43
4.4.2.	Validação externa	48

4.5.	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA).....	49
5.	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS.....	55
	ANEXO A.....	60

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é uma fonte energética obtida a partir da pirólise ou carbonização da madeira, na ausência ou presença controlada de oxigênio. O Brasil é o maior produtor e consumidor de carvão vegetal do mundo, sendo que quase toda a produção é destinada ao mercado interno. O consumo de carvão vegetal está diretamente relacionado ao setor industrial, em especial à indústria siderúrgica.

Nas siderurgias, o carvão vegetal é utilizado como fonte energética e também como bio-reductor no processo de redução do minério de ferro, matéria-prima essencial para a produção de ferro-gusa, que por sua vez, é utilizado na produção do aço. O carvão utilizado neste processo deve apresentar características tecnológicas compatíveis com sua função de termorreductor de minério de ferro em alto forno siderúrgico. Características tecnológicas, tais como densidade, umidade, composição química, reatividade, poder calorífico, resistência mecânica, temperatura e rendimento da carbonização são geralmente utilizadas na determinação da qualidade do carvão para fins energéticos e uso siderúrgico.

As indústrias que utilizam o carvão vegetal nos processos produtivos devem monitorar as propriedades do material carbonáceo para que seus produtos apresentem características mais uniformes. A caracterização dos materiais tem sido realizada por meio de análises convencionais em laboratório, que por muitas vezes são onerosas e demoradas. As empresas precisam de uma solução que permita a classificação rápida e confiável de sua matéria-prima.

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) é uma técnica não destrutiva que tem sido aplicada com sucesso para estimativa de características de materiais orgânicos que contenha em suas moléculas ligações C-H, O-H, N-H ou S-H. A mesma é apontada como uma ferramenta fundamental para tomada de decisões e gestão em processos produtivos das indústrias, pois permite análises em tempo real de forma rápida e confiável.

Poucos estudos aplicaram essa espectroscopia para a avaliação de carvão vegetal. Em relação às análises qualitativas de carvão vegetal com NIR, alguns estudos demonstram que é possível discriminar matéria-prima precursora e o processo produtivo do carvão. Por exemplo, Labbé, Harper e Rials (2006) discriminaram quatro espécies de carvão vegetal usadas para fabricação de bebidas destiladas utilizando o infravermelho médio. Monteiro et al. (2010) usaram a técnica para distinguir o processo de carbonização e origem do carvão vegetal (*Eucalyptus* e nativa). Devrieux et al. (2010) discriminaram carvão de madeira de Ipê e de

Eucalyptus. Nisgoski et al. (2015) distinguiu quatro espécies diferentes, pertencentes à duas famílias. Muñiz et al. (2016) diferenciaram diferentes espécies de madeiras e carvão vegetal comercializadas como angelim. Ramalho et al. (2017) diferenciaram o carvão vegetal produzido a partir de madeira de floresta planta e nativa, produzidos em diferentes temperaturas.

Quando se remete à análise quantitativa, verifica-se a escassez de trabalhos desenvolvidos. Labbé, Harper e Rials (2006) estimaram a temperatura de carbonização e Andrade et al. (2012) estimaram o teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis e rendimento gravimétrico com base nos espectros no NIR. Pode-se ainda inferir que não há na literatura relato sobre o potencial da espectroscopia no NIR para monitoramento do processo produtivo do carvão vegetal para uso siderúrgico, tampouco estudos que aplicaram a técnica para avaliar a densidade do material carbonáceo. A densidade do carvão e também o processo produtivo afetam sobremaneira a qualidade e o rendimento do mesmo e essas fontes de variação precisam ser monitoradas e controladas pela indústria.

Diante do que foi abordado, busca-se por meio deste trabalho estabelecer modelos multivariados para estimativa da temperatura de carbonização, densidade aparente e rendimento gravimétrico do carvão vegetal de *Eucalyptus* e sua classificação em função da temperatura de carbonização levando em consideração a análise por espectroscopia na região do infravermelho próximo.

Com isso espera-se que os modelos sejam capazes de prever e classificar os carvões de forma satisfatória, objetivando a aplicação desses modelos em indústrias para controle de qualidade da matéria prima. Espera-se também que este trabalho sirva de referência para o desenvolvimento de trabalhos futuros que aplicarão a técnica no infravermelho próximo para caracterizar o carvão vegetal.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Importância e uso do Carvão vegetal

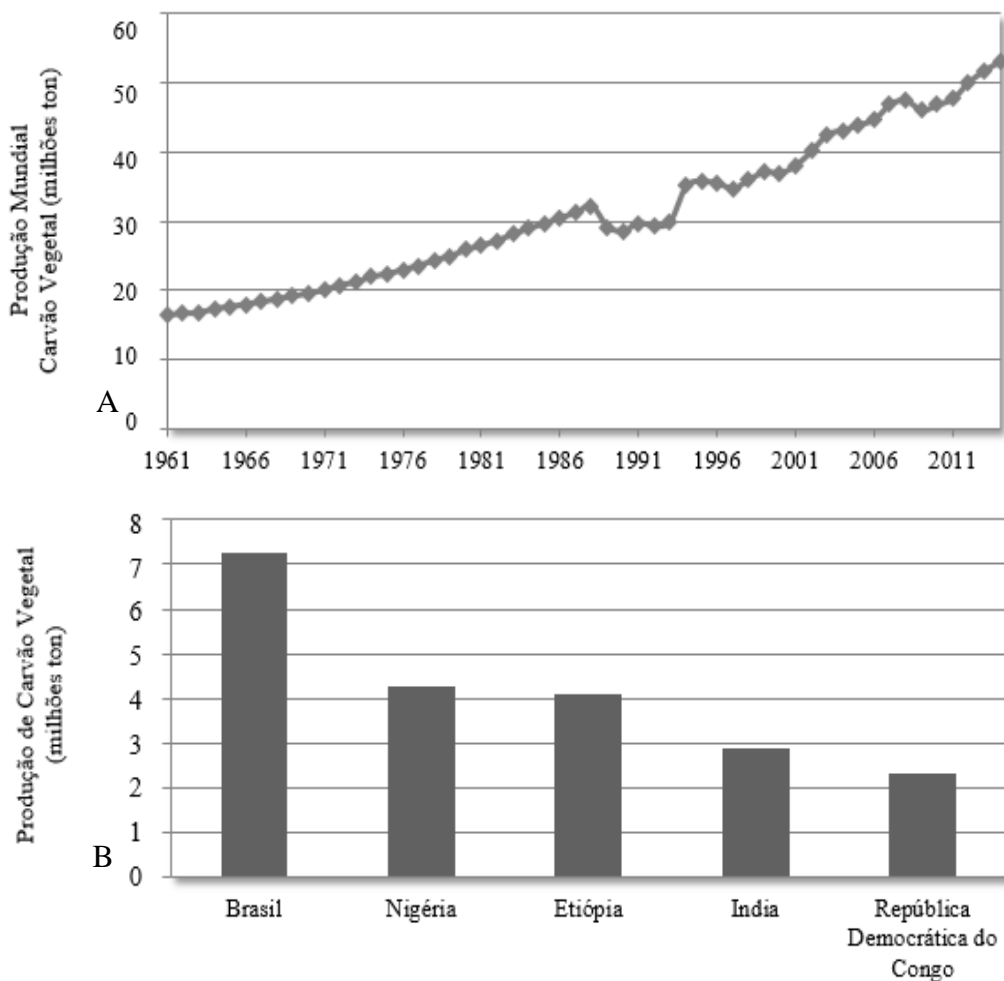
Historicamente, o emprego da madeira plantada para fins energéticos no Brasil remonta ao final do século XIX, quando a Companhia Paulista de Estradas de Ferro precisou replantar suas terras com árvores de rápido crescimento, para suprir com madeira as locomotivas a vapor, que na época era o mais importante meio de transportes de passageiros e

de carga. Segundo Matarelli, Lopes e Castro (2001), os plantios de eucalipto visando a produção de carvão vegetal iniciaram a partir de 1937 para suprir os altos-fornos do setor siderúrgico.

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO, 2014), a partir da década de 1960, houve uma tendência geral de crescimento da produção do carvão vegetal a nível mundial, como ilustrado na Figura 1A. Houve um declínio na produção na década de 1980, voltando a crescer, e o mesmo aconteceu no ano de 2008. O carvão vegetal vem sendo considerado uma matéria prima de suma importância para a economia mundial.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor (FIGURA 1B) e consumidor do mundo, sendo que a produção é destinada majoritariamente ao mercado interno.

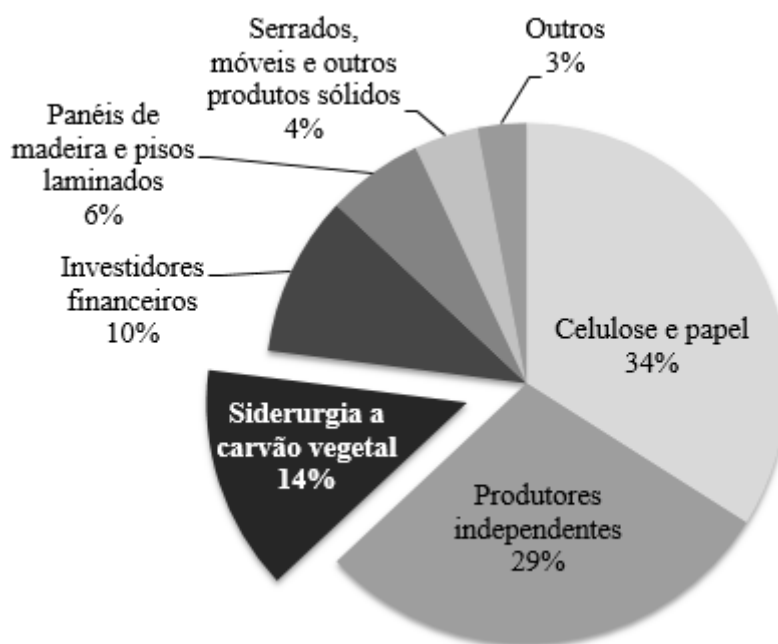
Figura 1 - Evolução da produção mundial de carvão vegetal (A) e os principais países produtores de carvão vegetal em 2014 (B)



Fonte: FAO (2014)

Segundo o relatório da Indústria Brasileira de Árvores – Ibá (2016), dos 7,8 milhões de hectares de florestas plantadas no Brasil, 34% pertencem a empresas de produção de celulose e papel, 29% aos proprietários independentes e fomentados (pequenos e médios produtores) que investem em plantios florestais para comercialização da madeira in natura. Em terceiro lugar, com 14%, encontram-se as indústrias siderúrgicas que utilizam carvão vegetal. Os investidores financeiros e segmentos de painéis de madeira reconstituída e pisos laminados, serrados, móveis e outros completam a distribuição das áreas plantadas, como mostra a Figura 2. Vale ressaltar que a área plantada destinada ao carvão vegetal poderá ser mais de 14%, pois produtores independentes e investidores financeiros podem destinar suas áreas para produção de carvão vegetal.

Figura 2 - Composição da área plantada por segmento em 2015



Fonte: Adaptado de Ibá (2016)

Do total de carvão consumido em 2015, 82% foram produzidos a partir de madeira de florestas plantadas, totalizando 3,8 milhões de toneladas e o restante (18%) corresponde a carvão vegetal produzidos de florestas nativas (IBÁ, 2016). O aumento do consumo de carvão de vegetal, em especial originado das florestas plantadas, decorreu de vários fatores, dentre os quais pode-se destacar as exigências e a pressão constante dos grandes consumidores nacionais e internacionais de ferro-gusa para redução ou até eliminação da utilização de

carvão de florestas nativas, aliado às exigências ambientais nacionais, cada vez mais rigorosas, por meio de leis e regulamentos.

No Brasil, existem mais de 120 indústrias que utilizam carvão vegetal no processo de produção de ferro-gusa, de ferro-ligas e de aço. O principal polo de consumo de carvão vegetal está localizado no estado de Minas Gerais (IBÁ, 2016).

Segundo Brito e Barrichelo (1981) os principais tipos de carvão vegetal são: carvão para uso doméstico, carvão metalúrgico (utilizado na redução de minérios de ferro em alto forno, fundição, etc.), carvão para gasogênio, carvão ativado (usado para descoloração de produtos alimentares, usos médios, desinfecção, purificação de solventes, etc.), carvão para a indústria química e outros usos como o carvão para a indústria de cimento. Embora a classificação proposta por esses autores permaneça atual, o conceito de *biochar* foi introduzido na área de energia da biomassa.

2.2 Propriedades do carvão vegetal e do processo de transformação

As características usualmente determinadas no carvão vegetal e no processo de carbonização para definir sua qualidade, estudados no presente trabalho, são apresentadas a seguir:

2.2.1 Rendimento gravimétrico da carbonização

Rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) é a razão da massa de carvão vegetal produzido pela massa de madeira seca que entrou no forno para ser carbonizado. Esta propriedade do carvão vegetal é de suma importância uma vez que avalia os rendimentos obtidos no processo de carbonização. Oliveira et al. (2010) afirmam que é desejado maior rendimento gravimétrico da carbonização sob vários aspectos, já que quanto maior rendimento, melhor será aproveitado o espaço no alto forno em termos de volume enornado de madeira por unidade de carvão produzido.

O rendimento gravimétrico que está associado à conversão madeira-carvão é influenciado por diversos fatores, dentre os quais são inclusos: densidade, poder calorífico, sistemas de carbonização e características físicas e químicas da madeira utilizada no processo (OLIVEIRA et al., 2010).

Segundo Brito e Barrichelo (1981), o rendimento em carvão vegetal situa em torno dos limites entre 25 e 35% com base na madeira seca. Peláez-Samaniego, Garcia-Perez e Cortez (2008) citam que nos métodos tradicionais de produção de carvão, os rendimentos gravimétricos são da ordem de 20% ou menos, enquanto as metodologias industriais modernas o rendimento varia de 25% a 37%.

2.2.2 Densidade aparente do carvão

A densidade é uma propriedade que expressa a quantidade de massa contida em um determinado volume de material. Segundo Pimenta e Barcelos (2000) a densidade é uma propriedade muito importante para a utilização do carvão vegetal em siderurgia, pois ela determina o volume ocupado pelo biorredutor no alto forno. Não havendo prejuízo para as outras propriedades, a densidade do carvão vegetal deve ser a maior possível. Quanto maior a densidade do carvão vegetal, maior será a quantidade, em massa, de carbono no interior do alto forno e maior será a sua resistência à abrasão nos altos fornos siderúrgicos (OLIVEIRA et al., 2010). Vale ressaltar que nesse trabalho utilizou-se a densidade relativa aparente, considerando o volume de porosidade interna.

Trugilho et al. (2001) avaliaram o carvão vegetal de *Eucalyptus grandis* e relataram valores de densidade aparente variável entre 0,399 e 0,486g/cm³ aos 7 anos. Frederico (2009) encontrou valores de densidade aparente de carvão vegetal entre 0,280 e 0,323g/cm³ em *Eucalyptus grandis* e híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 3 anos de idade. Oliveira et al. (2010) avaliaram a densidade aparente do carvão de *Eucalyptus pellita* aos 5 anos e encontraram valores entre 0,353 e 0,385 g/cm³.

2.2.3 Temperatura final de carbonização

A temperatura final de carbonização é uma das variáveis responsáveis pela qualidade final do carvão vegetal. Durante o processo de carbonização ocorrem diversas reações na qual a temperatura desempenha um papel fundamental, gerando produtos com características físicas e químicas diferentes (TRUGILHO; SILVA, 2001).

Os componentes químicos da madeira são degradados em diferentes temperaturas durante a carbonização. A lignina começa a degradar-se sob o efeito de temperaturas relativamente baixas (150°C), porém a sua decomposição é mais lenta, sendo que a mesma

continua a perder massa mesmo em temperaturas superiores a 500°C. A degradação da celulose processa-se rapidamente, chegando a perder, na faixa de temperatura situada entre 300 e 350°C, cerca de 80% da sua massa. No caso das hemiceluloses, começam a perder massa em temperaturas próximas de 225°C, sendo considerado o componente menos estável, por volta de 500°C a sua degradação térmica terá sido completa (ANDRADE; CARVALHO, 1998). Na literatura existem estudos que correlacionaram a qualidade do carvão vegetal em função das temperaturas de carbonização. Por exemplo:

Trugilho e Silva (2001) verificaram a influência da temperatura final de carbonização sobre algumas das principais características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). Os autores observaram que os valores densidade relativa aparente decrescem até, aproximadamente, 660° C e voltam a subir com o aumento da temperatura final, associando esse fato à perda de massa causada pela liberação dos materiais voláteis. Sobre o rendimento em carbono verificaram que existe um decréscimo mais acentuado do rendimento gravimétrico em temperaturas mais baixas e à medida em que se aumenta a temperatura final de carbonização, houve tendência de estabilização. O teor de carbono fixo, de cinzas e o poder calorífico superior do carvão vegetal aumentaram com o aumento da temperatura de carbonização e o comportamento contrário ocorreu para teor de materiais voláteis.

Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005) estudaram a influência da temperatura (200 - 650°C) e da taxa de aquecimento nas propriedades do carvão vegetal de eucalipto. Os autores concluíram que para o rendimento gravimétrico e o teor de carbono fixo a temperatura ótima está entre 300 a 450°C para o eucalipto e que o processo mais lento aumentou o rendimento em carvão.

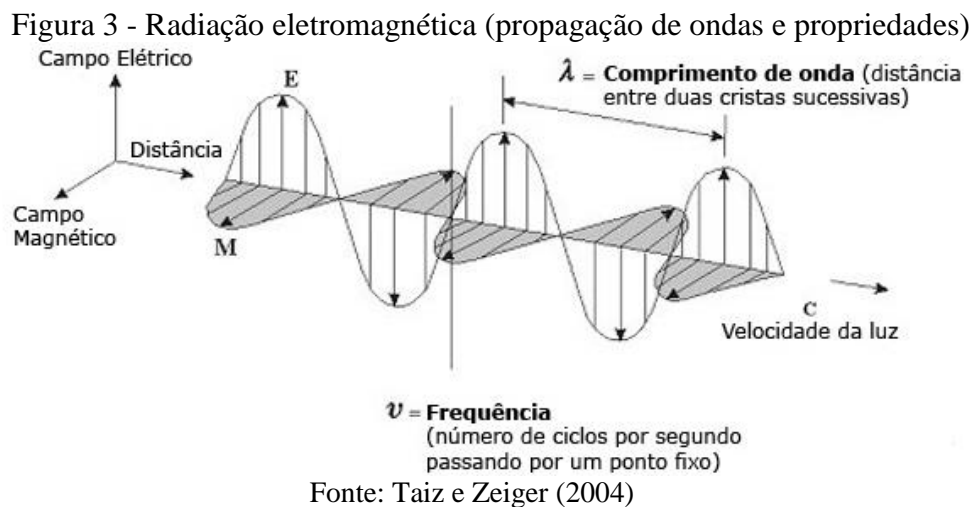
Vieira et al. (2013) avaliaram a influência da temperatura final de carbonização no rendimento gravimétrico em carvão, líquido pirolenhoso e gases não condensáveis. Os autores encontraram rendimento gravimétrico em carvão entre 29 e 34%, sendo que houve diminuição do rendimento com o aumento da temperatura final de carbonização. Observaram também que houve queda de 5% do rendimento gravimétrico em carvão da temperatura de 500°C para 900°C e que de 700°C até 900°C ocorreu uma tendência de estabilização do rendimento gravimétrico. Sugeriram que esse fato ocorre devido a primeira etapa da carbonização (até 500°C), aonde ocorre a transformação da madeira em carvão vegetal. E que entre 500°C e 900°C a transformação do carvão vegetal ocorre, principalmente, com o rearranjo da estrutura do carvão vegetal. A respeito do rendimento em líquido pirolenhoso e gases não condensáveis

os autores observaram que inicialmente tenderam a aumentar, porém, em seguida, não seguiram uma tendência.

2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo

2.3.1 Princípio da técnica

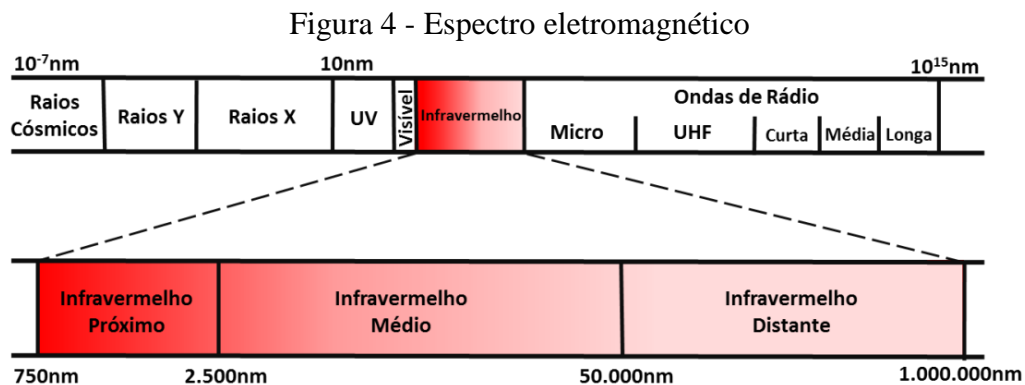
Espectroscopia é uma técnica de levantamento de dados físico-químicos que estuda a interação das radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas do material. Segundo Skoog e Laery (1992), a espectroscopia produz o espectro a partir de processos em que a radiação é associada aos seus comprimentos de ondas. Sendo o espectro, o resultado gráfico da técnica espectroscópica. A radiação eletromagnética contém um campo elétrico e outro magnético (FIGURA 3) que transmitem energia na forma de ondas (PASQUINI, 2003).



De acordo com Burns e Ciurczak (2008), a frequência de onda é o número de ondas que passam por um ponto, geralmente medida em número de ondas por segundo, ou Hertz (Hz), representado pela letra grega ν e o comprimento de onda é a distância entre dois picos sucessivos, geralmente representado pela letra grega λ , como mostra a Figura 3. O comprimento de onda tem relação inversa com a frequência, podendo ser calculado pela razão entre a velocidade da onda e sua frequência. As ondas podem ter comprimentos da ordem de bilionésimo de metro (raios cósmicos), até dimensões de quilômetros (ondas de rádio).

Burns e Ciurczak (2008) afirmam que habitualmente as radiações são classificadas por seu comprimento de onda. Do ponto de vista atômico a grandeza importante é a frequência ν , pois está ligada às propriedades energéticas dos átomos e das moléculas.

O espectro eletromagnético (FIGURA 4) é o intervalo completo da radiação eletromagnética que contém as ondas de rádio, as microondas, o infravermelho, a luz visível, os raios ultravioletas, os raios X e a radiação gama (DAVIES; GIANGIACOMO, 2000).



Fonte: Adaptado de Araújo (2007)

Acima da porção do espectro eletromagnético visível ao olho humano e abaixo da região das microondas, está localizada a região do infravermelho. Esta região pode ser dividida em três: infravermelho distante (FAR), infravermelho médio (MID) e infravermelho próximo (NIR). Segundo Sheppard, Willis e Rigg (1985), na região do NIR o comprimento de onda se estende de 750 a 2.500 nm ou 12.500 a 4.000 cm^{-1} número de ondas.

2.3.2 Origem da informação espectral

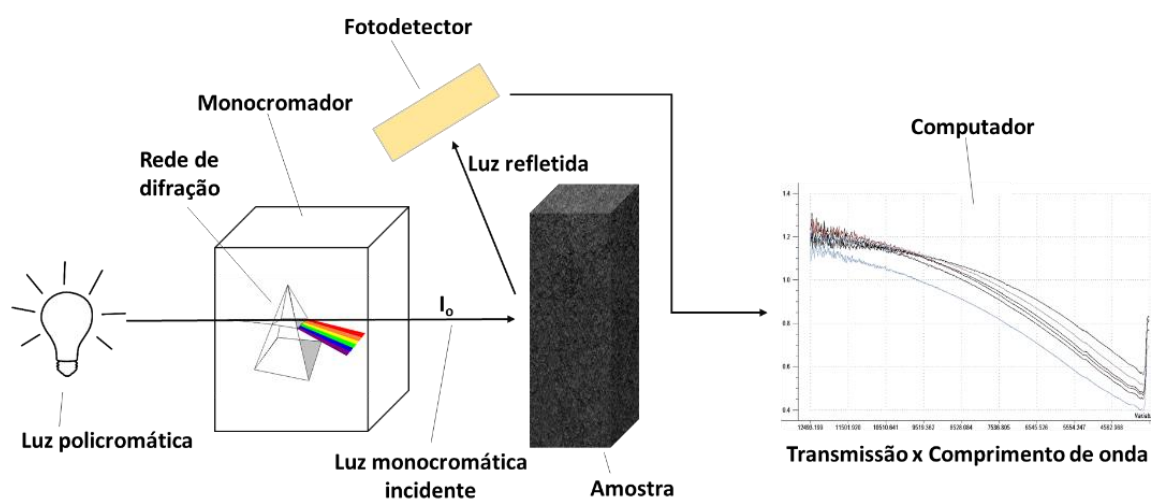
A técnica no NIR (em inglês *Near Infrared*) consiste na exposição de uma amostra à radiação eletromagnética na região de comprimento de onda que varia entre 750 a 2.500 nm e a consequente correlação dos mesmos com resultados de análises laboratoriais, para o ajuste de modelo estatístico afim de explicar e estimar a maioria das informações contidas nos espectros (WILLIAMS; NORRIS, 2001).

A NIRS (em inglês *Near Infrared Spectroscopy*) é uma técnica fundamentada na espectroscopia vibracional, que monitora alterações nas vibrações moleculares, que estão intimamente associadas com alterações na estrutura molecular (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

Segundo Kempem e Jackson (1996) o princípio físico de absorção de luz está relacionado com a natureza das ligações moleculares. Entretanto, essas ligações não são conexões estáticas, elas vibram o tempo todo, resultando em um movimento de onda dos átomos, com frequência variando de acordo com a ligação atômica. A técnica da espectroscopia no NIR mede a interação da radiação eletromagnética com as ligações químicas dos constituintes da amostra, ou seja, o método é fundamentado na absorção seletiva da luz pelos compostos químicos presentes no material. Haverá interação (absorção, transmissão ou reflexão) se houver ressonância entre dois entes: a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química (PASQUINI, 2003). A molécula pode absorver radiação quando as vibrações entre as suas ligações moleculares ocorrem na frequência da onda de radiação. Em virtude da constituição química da amostra, cada material (madeira, carvão vegetal) apresentará diferentes respostas ou absorção da luz.

Os equipamentos utilizados nesta técnica são geralmente constituídos de quatro partes fundamentais: fonte luminosa; sistema de separação da luz policromática em função de diferentes comprimentos de onda; sistema para suporte das amostras e fotodetector (FIGURA 5). O instrumento emite a radiação na faixa do infravermelho próximo (2500 a 750 nm) que interage com os grupos funcionais, principalmente ligações do tipo C-H, O-H, N-H ou S-H da amostra. Após interação com o material, fotocaptadores registram a intensidade da luz e produzem um espectro de absorbância, reflectância ou transmitância, dependendo do modo de funcionamento do equipamento (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Figura 5 - Esquema de um espectrômetro



Fonte: Adaptado de Taiz e Zeiger (2004)

2.3.3 Vantagens e desvantagens da espectroscopia no NIR

Como pode ser verificado facilmente na vasta literatura, o NIR possui vantagens em relação aos métodos tradicionais, pois é considerado um método rápido, não destrutivo, não-invasivo, contando com elevada penetração da radiação emitida, podendo ser aplicada em processos *online* e aplicada em qualquer material que contenha em suas moléculas ligações C-H, O-H, N-H ou S-H, principalmente (SO et al., 2002; PASQUINI, 2003).

Segundo Burns e Ciurczak (2008), o método é considerado rápido pois demora poucos segundos para se obter os resultados. Essa vantagem viabiliza o uso da técnica em linha de produção, pois as medidas são realizadas de forma rápida facilitando a aquisição dos resultados, além de contribuir para a criação de sistemas de controle *online* (tempo real). A NIRS é não destrutiva, pois as análises não alteram o corpo-de-prova, podendo o mesmo ser reutilizado. A técnica não exige preparação das amostras, porém dependendo da aplicação, pode ser necessário a preparação de certos tipos de amostra. Para Antti (1999) outra vantagem é o fato dos resultados da técnica NIRS depender pouco da habilidade do operador, pois é fácil a aquisição dos espectros. Por outro lado, o método é limitado pelas incertezas ou ruídos associados ao instrumento utilizado (OLIVEIRA et al., 2004). Segundo Hein (2008), variações de temperatura, umidade, tamanho, heterogeneidade e impurezas podem constituir problemas ao aplicar a tecnologia em processo, apesar de quem em laboratório essas condições podem ser controladas.

Segundo Burns e Ciurczak (2008) a NIRS, em conjunto com métodos quimiométricos, fornece calibrações robustas, ou seja, os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração.

De acordo com relatos da literatura, tem sido possível a construção de equipamentos portáteis, ideais para análises de campo, permitindo ampliar as aplicações da espectroscopia NIR através da redução das partes essenciais do equipamento.

A necessidade de calibração pode ser considerada uma desvantagem, pois exige tempo, cuidados e conhecimentos básicos de estatística. Carneiro (2008) explica que, determinações quantitativas por meio do NIR somente são possíveis de acordo com a correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, sendo que a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração.

2.3.4 Avaliação do carvão pela espectroscopia no NIR

Os estudos que associaram espectros no NIR e carvão vegetal são escassos, tanto para abordagens qualitativas e quantitativas. Por exemplo, Labbé, Harper e Rials (2006) demonstraram a viabilidade da utilização de espectroscopia do infravermelho médio (MIR) para avaliar o efeito da temperatura e da composição química do carvão vegetal de quatro espécies de madeiras encontradas em florestas de clima temperado: *Acer saccharum*, *Acer rubrum*, *Acer saccharinum* e *Quercus Alba*, utilizados na indústria durante a filtração e maturação da produção de uísque. Com o uso da espectroscopia no MIR foi possível distinguir as espécies de madeira e os tratamentos térmicos e também a predição da temperatura de carbonização.

Barcellos (2007) determinou propriedades do carvão vegetal de sete espécies nativas e cinco espécies de *Eucalyptus* através da NIRS. Verificou que os espectros realizados na região do infravermelho se mostraram adequados para predizer os teores de carbono fixo, materiais voláteis e poder calorífico do carvão em todas as faixas estudadas. A faixa de 1900 - 2000 nm resultou nos maiores coeficientes de correlação com as propriedades do carvão. Segundo o autor, não foi possível predizer o teor de cinzas e a massa específica aparente do carvão por espectroscopia no infravermelho próximo. No caso da massa específica aparente do carvão, o autor relata que a dificuldade no ajuste de modelos pode ser explicada pela metodologia utilizada quando se fez moagem do carvão, alterando o volume.

Campos (2008) propôs uma técnica para predizer a qualidade do carvão vegetal em escala industrial. Trabalhou com a espectroscopia no infravermelho próximo em conjunto com ferramentas multivariadas para avaliar híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* aos 59 meses de idade. A autora constatou que a técnica no NIR se mostrou adequada para a predição do teor de carbono fixo e teor de materiais voláteis do carvão vegetal. Chegou-se à conclusão de que a espectroscopia no infravermelho próximo em conjunto com ferramentas multivariada possui potencial para estimar as propriedades químicas do carvão de uso na siderurgia de forma rápida, precisa e menos dispendiosa.

Davrieux et al. (2010) verificaram a viabilidade da utilização de espectroscopia de reflectância no infravermelho médio e próximo afim de discriminar carvões de florestas nativas (ipê) e carvões de florestas plantadas (*Eucalyptus*). Os resultados obtidos a partir de análises NIR permitiram separar as duas espécies de madeira utilizada para a produção de carvão, sendo que os carvões foram produzidos na mesma temperatura.

Monteiro et al. (2010) avaliaram a capacidade da técnica NIRS associada a análise de componentes principais (PCA) para a separação dos processos de carbonização e a identificação da origem das madeiras utilizadas nas carbonizações. Utilizaram carvão de diferentes espécies de *Eucalyptus* spp. e nativas em três diferentes processos de carbonização: desconhecido, forno industrial e laboratorial. Os carvões foram moídos para a obtenção dos espectros. Não foi possível distinguir carvão oriundo de floresta plantada do carvão de floresta nativa por meio da PCA a partir dos espectros originais. De forma semelhante, não foi possível também separar o carvão vegetal de floresta plantada e nativa com o pré tratamento da primeira derivada. Os autores afirmam que fatores físicos podem ter contribuído para este fenômeno, por exemplo, as diferenças de tamanho entre a partícula de pó de carvão e a sua interação com a luz. Contudo, foi possível separar, através da primeira derivada, as amostras de carvão de acordo com o processo de carbonização.

Andrade et al. (2012) utilizaram a espectroscopia no NIR para obter calibrações para as propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* sp. Para estimar o teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis e rendimento gravimétrico do carvão vegetal, modelos de regressão PLS foram calibrados e validados. Os modelos para estimar o teor de carbono fixo e materiais voláteis apresentaram boas estatísticas ($R^2 \sim 0,9$; RMSEP $\sim 3,3\%$ e RPD > 3) e as calibrações de rendimento gravimétrico obtiveram parâmetros estatísticos relativamente mais baixos ($R^2 \sim 0,8$; RMSEP $\sim 2,2$ e RPD < 2). Os autores concluíram que os modelos construídos podem ser úteis para o monitoramento da qualidade do carvão vegetal nas indústrias.

Nisgoski et al. (2015) avaliaram o potencial do uso da técnica no NIR aliada à análise de componentes principais (PCA) para diferenciar madeiras e carvões de *Brosimum acutifolium* e *Ficus citrifolia*, pertencentes à família *Moraceae* e *Hieronyma laxiflora* e *Sapium glandulatum* pertencentes à família *Euphorbiaceae*. A técnica foi eficiente para a diferenciação das madeiras das quatro espécies estudadas, porém foi possível distinção apenas das famílias para os carvões. Os autores relataram que os espectros da madeira e do carvão vegetal são diferentes quanto às bandas de absorção. O carvão vegetal sofre degradação dos polímeros durante a carbonização, afetando as bandas de absorção que dificultará na diferenciação das amostras do carvão vegetal.

Muñiz et al. (2016) diferenciaram a madeira e carvão vegetal de diferentes espécies comercializadas como “angelim” através da técnica no NIR e anatomia da madeira. Os autores observaram que nos espectros do carvão houve pequena absorção, em comparação

aos da madeira, e detectaram irregularidades em algumas bandas e atribuíram à presença de água e decomposição da parede celular. Tais regiões foram eliminadas, sendo a região entre 4000 - 5000 e 5500 - 6200 cm^{-1} mais eficiente para classificação. A PCA foi feita para verificar a distribuição das amostras, sendo melhor observado após pré-tratamento da segunda derivada. A classificação de amostras foi feita através de teste SIMCA (*Soft independent modeling of class analogy*) e PCA-LDA (*Principal component analysis - Linear discriminant analysis*), no qual o segundo obteve melhores resultados para discriminação das madeiras e carvões. Para classificação do carvão, com o pré-tratamento MSC (*Multiplicative scatter correction*) obtiveram maior percentual de classificação correta. Concluíram que os resultados são influenciados pelas características da amostra (direção de superfície e irregularidades) e processo de carbonização, e que a técnica NIRS pode ser usada para distinguir de espécies comercializadas como "angelim".

Ramalho et al. (2017) utilizou a técnica no NIR aliada a estatística multivariada para diferenciar carvão vegetal produzido a partir de madeira de floresta plantada e nativa. Pela análise de componentes principais (PCA) não foi possível diferenciar os carvões de madeiras nativas dos de madeiras plantadas. Porém foi possível a distinção quando analisados separadamente por temperatura final de carbonização.

A Tabela 1 apresenta o resumo de todos os trabalhos encontrados na literatura que relacionem a técnica NIRS e o carvão vegetal, apresentando o tipo de análise realizada e as melhores estatísticas.

Tabela 1 - Resumo dos trabalhos relacionando a técnica NIRS e o carvão vegetal

Referência	Material	Análise Qualitativa	Análise Quantitativa	R ²	RMSE
Labbé, Harper e Rials (2006)	Espécies utilizadas na maturação/ filtração de uísque	Distinção das espécies	Temperatura de carbonização	0.98	5.50
			TCF	0.98	2.55
			TMV	0.96	6.32
Barcellos (2007)	Nativa e Plantada (<i>Eucalyptus</i>)	—	PC	0.98	233.62
			TCz	0.01	2.04
			Massa específica	0.09	0.07
Campos (2008)	Híbridos de <i>Eucalyptus</i>	—	TCF	0.96	0.66
			TMV	0.95	0.67
Davrieux et al. (2010)	Nativa (ipê) e plantada (<i>Eucalyptus</i>)	Discriminar carvão de florestas nativa e carvões de florestas plantadas, produzidos na mesma temperatura	—	—	—
Monteiro et al. (2010)	<i>Eucalyptus</i> spp. e nativas em diferentes processos de carbonização (desconhecido, forno industrial e laboratorial)	Separação dos processos de carbonização e identificação da origem das madeiras utilizadas nas carbonizações	—	—	—
Andrade et al. (2012)	<i>Eucalyptus</i>	—	TCF	0.91	3.22
			TMV	0.90	3.30
			RGC	0.79	2.21
Nisgoski et al. (2015)	Duas espécies da família <i>Moraceae</i> e duas da família <i>Euphorbiaceae</i>	Distinção de quatro espécies diferentes, pertencentes a duas famílias	—	—	—
Muñiz et al. (2016)	Espécies comercializadas como "angelim"	Discriminação de carvões de diferentes espécies comercializadas como "angelim"	—	—	—
Ramalho et al. (2017)	Nativas e plantadas (<i>Eucalyptus</i>)	Diferenciar carvão vegetal produzido a partir de madeira de floresta plantada e nativa, produzidos em diferentes temperaturas	—	—	—

Legenda: TCF – teor de carbono fixo; TMV – teor de materiais voláteis; PC – poder calorífico; TCz – teor de cinzas; RGC - rendimento gravimétrico da carbonização; R² - coeficiente de determinação; RMSE – raiz do erro padrão médio

Fonte: Da autora (2017)

2.4 Análise Multivariada de dados espectrais

A análise multivariada corresponde a um grande número de métodos e técnicas que utilizam, simultaneamente, todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados obtidos e que segundo Ferreira (2008), as soluções para os problemas são mais consistentes e úteis.

Através da estatística multivariada é possível realizar os tratamentos de dados espectrais. Existem vários métodos de análise multivariada, com finalidades bem diversas entre si. Segundo Brereton (2003), a análise multivariada pode ser qualitativa, quando se pretende classificar ou explorar os dados ou quantitativa, quando se pretende estimar variáveis das amostras. Os métodos multivariados são escolhidos de acordo com os objetivos da pesquisa.

2.4.1 Análises qualitativas

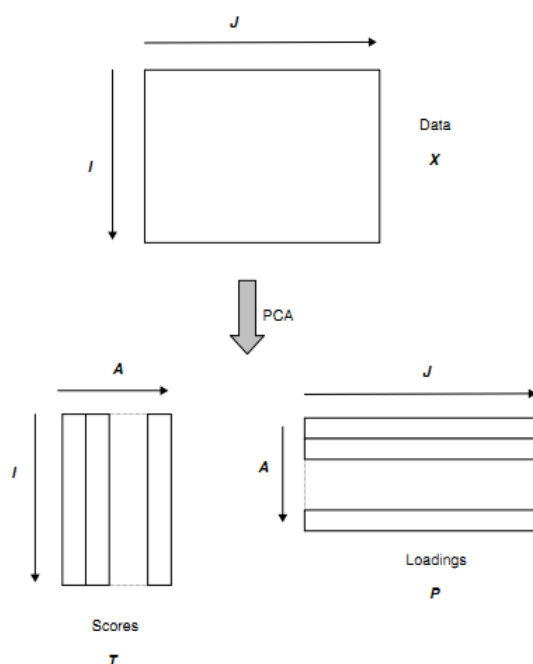
Segundo Naes et al. (2002), a técnica mais empregada para análises qualitativas baseadas em espectros de infravermelho próximo é a análise de componentes principais, ou PCA. Sendo essa, uma técnica matemática da análise multivariada, que possibilita investigações com um grande número de dados disponíveis, segundo Brereton (2003). A ideia central da análise baseia-se na redução do conjunto de dados a ser analisado, principalmente quando os dados são constituídos de um grande número de variáveis inter-relacionadas. Possibilitando a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas de informações.

A técnica transforma um conjunto original de variáveis, por exemplo, espectros no infravermelho, em outro conjunto: os componentes principais (PCs, fatores ou variáveis latentes) de dimensões equivalentes. Essa transformação, em outro conjunto de variáveis, ocorre com a menor perda de informação possível, sendo que também busca eliminar algumas variáveis originais que possuam pouca informação, ou seja, o novo conjunto de variáveis concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo, assim, a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química (BRERETON, 2003).

Ainda segundo Brereton (2003) os componentes principais são combinações lineares das variáveis originais. Os coeficientes das combinações lineares são chamados de *loadings*

ou *pesos* e representam a relação entre variáveis (contribuição de cada variável do total de variância ou informação), que se referem aos espectros. As coordenadas do espectro no novo sistema são chamadas de *scores* e representam a relação entre as amostras. A matriz de *loadings* possui o mesmo número de linhas da matriz de dados original e a matriz de *scores* o mesmo número de colunas. A Figura 6 representa o esquema de decomposição da informação original.

Figura 6 - Esquema do processo de decomposição por PCA



Fonte: Brereton (2003)

A análise dos componentes principais permite a construção de gráficos bidimensionais, contendo maior informação estatística, sendo possível também construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis e representá-los de maneira bidimensional (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Os principais objetivos da PCA são a obtenção de combinações interpretáveis das variáveis; a confirmação de grupos da análise de agrupamentos; a descrição e o entendimento da estrutura de correlação das variáveis e a redução da dimensionalidade dos dados (ANDRADE, 2009).

2.4.2 Análise quantitativa

A predição de propriedades importantes de uma amostra desconhecida a partir de informações de referência sobre essas propriedades é o principal objetivo de modelos de calibração (BURNS e CIURCZAK 2008). Em relação as análises quantitativas, as principais técnicas para a elaboração de modelos de dependência entre variáveis espectroscópicas e as concentrações, são: regressão linear múltipla (MLR), regressão por componente principais (PCR) e mínimos quadrados parciais (PLS), sendo essa última o foco deste trabalho.

- Calibração

A calibração pode ser definida como uma série de operações que estabelecem uma relação entre as medidas instrumentais e os valores para uma propriedade de interesse correspondente (MARTENS; NAES, 1996). O objetivo da calibração é produzir e encontrar um modelo que melhor represente ou relacione os dados espectrais com os dados obtidos pelo método de referência. Na calibração são relacionados o grupo de variáveis dependentes (Y) com outro grupo de variáveis independentes (X). As variáveis dependentes são os comprimentos de onda adquiridos por meio do espectrômetro e as variáveis independentes são as medidas de referência obtidas pelas análises laboratoriais.

A técnica NIRS pode prever determinadas propriedades e características da amostra estudada, baseando-se no princípio de comparação dos resultados obtidos em laboratório com os espectros obtidos pelo equipamento. Dessa forma, exige calibração por meio de amostras de composição conhecida, determinadas nos laboratórios pelos métodos tradicionais (VIANA, 2008).

- Validação

Após a calibração deve ser feita a validação para validar e testar a acurácia da calibração, sendo esta etapa indispensável na construção dos modelos (GEMPERLINE, 2006). Segundo Martens e Naes (1996), a validação do modelo pode ser realizada de duas maneiras: validação externa e validação cruzada.

Na validação externa ou independente um segundo lote de amostras é analisado, ou seja, o conjunto de amostras usado é diferente do conjunto da calibração. Porém, as amostras

precisam ter as mesmas características. Assim como para o lote de calibração, as amostras da validação externa também são analisadas pelo método de referência e formam o lote de validação. A calibração é, então, usada para estimar o valor das propriedades do lote de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma, é, então, possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (BURNS; CIURCZAK, 2008).

Na validação cruzada, as amostras para a validação são as mesmas utilizadas na calibração. Algumas amostras são separadas, um modelo é construído com as amostras restantes e a previsão é feita em relação às amostras separadas inicialmente. O procedimento é realizado para cada amostra ou subconjunto de amostras, até que todo o conjunto de dados iniciais seja explorado (VIANA, 2008).

Pasquini (2003) recomenda o uso da validação externa, pois o método produz resultados mais reais e sugere que a validação cruzada seja usada apenas quando o número de amostras for limitado ou em casos que o custo das análises de laboratório é elevado.

- **Ranqueamento dos modelos**

Alguns parâmetros, calculados com os dados obtidos pelos modelos, podem indicar sua eficiência, uma vez que permitem fazer a escolha e seleção de modelos mais adequados à predição.

Exemplos de parâmetros que podem ser utilizados no critério de seleção dos melhores ajustes são: coeficientes de correlação (R) ou determinação (R^2), número de fatores PLS, valores de erro padrão na calibração e da validação (SEC e SECV), raiz do erro padrão médio (RMSE) e a relação de desempenho do desvio (RPD).

Segundo Brereton (2003) a análise do valor de R^2 representa a correlação dos pontos da curva de calibração que varia entre 0 e 1. Se $R^2 \geq 0,8$ conclui-se que os dados seguem um modelo fortemente linear. Neste caso, o ajuste linear é um bom ajuste aos dados do problema. Caso contrário, afirma-se que a relação entre os dados não é bem explicada por um modelo simples.

O número de PLS ou número de variáveis latentes interfere nos resultados da calibração. A redução do número de variáveis latentes produz um modelo mais robusto, mais fácil de ser interpretado e com melhor desempenho nas previsões. Porém se for muito baixo o número de fatores PLS no modelo, o mesmo pode levar a resultados não satisfatórios

causando o efeito de *underfitting* e não aproveitar toda a informação, já que a informação disponível nos dados originais não estará sendo totalmente explorada. Se o número de fatores é alto, pode causar problemas no modelo por meio da modelagem de ruídos, causando o efeito de *overfitting* (BARTHUS, 1999; MARTENS; TORMOD, 1989; PASQUINI, 2003). Segundo Barthus (1999) o número ideal de fatores PLS é o que resulta na menor variância residual da validação.

A relação de desempenho do desvio (RPD), que avalia a precisão da calibração, é dada pela razão do desvio padrão (SD) pela raiz quadrada do erro padrão da validação (REMSE) e quanto maior o valor RPD, mais confiáveis os prognósticos (FUJIMOTO et al., 2008). Calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 indicam que as predições são aproximadas e valores entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias para as predições (WILLIAMS; SOBERINGS, 1993). Segundo Schimleck, Doran e Rimbawanto (2003), valores de RPD maiores que 1,5 são considerados aceitáveis para leituras e predições preliminares aplicadas na área de ciências florestais.

2.4.3 Otimização de modelos multivariados

- Tratamento matemático

Tratamentos matemáticos são métodos utilizados para minimizar problemas na informação espectral que não possuem correlação direta com a propriedade investigada, provocando distorções e erros, sendo utilizados antes da construção dos modelos (BURNS; CIURCZAK, 2008).

Segundo Giordanengo (2005), os tratamentos matemáticos aplicados sobre espectros no NIR corrigem as diferenças de caminho óptico da luz e a diferença entre os tamanhos de partículas de amostras de carvão.

Existem diversos métodos de pré-tratamento utilizados para minimizar tais problemas. Na maioria dos trabalhos utilizando os espectros obtidos de madeira, verifica-se a utilização da primeira derivada, segunda derivada e normalização. Em alguns casos, pré-tratamentos um pouco mais complexos são utilizados para suprimir uma parte do ruído contido na informação espectral, como normalização e *standard normal variate* (SNV).

A aplicação da primeira derivada nos espectros originais pode reduzir o efeito de inclinação causada sobre a linha base do espectro (MARTENS; TORMOD, 1989).

- *Outliers*: identificação e remoção

No desenvolvimento dos modelos, uma das primeiras fases é detectar amostras anômalas ou *outliers*. Naes e Isaksson (1994) define *outliers* como sendo observações diferentes do restante do conjunto de dados, sendo considerados como irrelevantes, fortemente errôneos ou anormais em alguma forma.

Uma forma de detectar a presença de *outliers* é utilizando o gráfico de *leverage* \times resíduos de *student*. *Leverage* é uma medida de afastamento da amostra em relação ao centro ou média dos dados e indica a influência que cada amostra exerce na calibração (NAES; ISAKSSON, 1994). Segundo Ferreira et al. (1999), um valor de *leverage* pequeno (próximo a 0) indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Mas se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do conjunto de calibração, ela provavelmente, terá uma alta influência no modelo, que pode ser negativa.

As amostras anômalas também são identificáveis no gráfico de *scores*, cujo eixos são as componentes principais. Quanto mais próximas estão as amostras mais parecidas quimicamente são, caso haja alguma amostra que destoa do restante, pode ser considerada como *outlier*.

- Seleção de faixas espectrais

De acordo com Carneiro (2008), as técnicas espectroscópicas originam muitas variáveis, sendo que algumas contêm informações que não são pertinentes, contendo ruídos ou informações redundantes. Além disso, existem regiões espectrais, nas quais as variações nas concentrações de um determinado composto não causam variações nos valores de absorvância. Diante disso, é necessário a seleção de variáveis adequadas a fim de eliminar os comprimentos de onda que não são relevantes para a modelagem.

Esta etapa consiste na escolha de determinadas regiões do espectro que contêm os comprimentos de onda que melhor se correlacionam com o composto químico em questão. Algumas faixas de comprimento de onda são informativas para determinados componentes químicos da madeira (HEIN et al., 2010).

A seleção das faixas espectrais ou de variáveis espectrais específicas pode melhorar a eficiência dos modelos preditivos. Além disso, este procedimento melhora a estabilidade do modelo em relação a colinearidade, além de facilitar a interpretação das relações entre modelo

e composição da amostra, permitindo minimizar os erros do modelo de calibração, o que melhora significativamente a sua eficiência. Assim, é possível produzir um modelo mais robusto, simples de interpretar e com melhor precisão nas previsões (OLIVEIRA et al., 2004).

Existem vários procedimentos para a seleção de regiões espectrais. Westad e Martens (2000) estudaram a seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho próximo baseado em testes de significância na regressão dos mínimos quadrados parciais. O método é baseado em testes de significância dos parâmetros do modelo, aplicado a coeficientes de regressão PLS. Este modelo foi testado e comparado com outros métodos de seleção de variáveis. Os resultados mostraram que a seleção de variáveis com base neste modelo funcionam tão bem ou melhor do que outros métodos de seleção de variáveis. O método possui vantagens como: computacionalmente simples, há significância dos parâmetros do modelo e é robusto no sentido da validação cruzada.

Estudos têm procurado esclarecer quais as faixas espectrais são mais ricas em informação. Muito pouco se sabe sobre a atribuição das bandas e sobre a espectroscopia vibracional, por causa da sobreposição de tons e combinação de vibrações (TSUCHIKAWA, 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material biológico

O material biológico utilizado no trabalho foram clones de híbridos de *Eucalyptus* procedentes de plantios comerciais de duas empresas com finalidades diferentes. As madeiras foram provenientes da empresa Cenibra S.A (clones 4426, 4514, 4541 e 4609 com 6 anos), localizada em Belo Oriente - MG, que possui foco na produção de papel e celulose e da empresa Vallourec Florestal Ltda (clones 001 e 463 com 6,5 anos), com florestas localizadas em Curvelo - MG, que possui foco na produção de carvão vegetal.

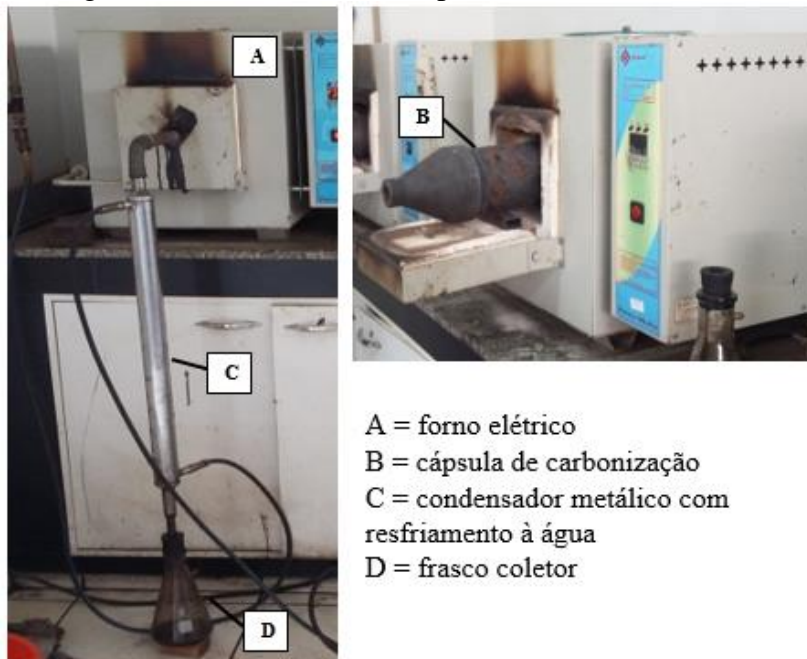
Os corpos de provas foram cortados com as dimensões nominais de 25 x 25 x 80 mm com as faces longitudinal-radial e longitudinal-tangencial bem definidas. Esses corpos de provas foram livres rachaduras, nós ou quaisquer outros defeitos que comprometam ou interfiram nas análises. As amostras foram processadas em serra circular no setor de Usinagem da Madeira da Universidade Federal de Lavras (UFLA), totalizando 160 corpos de provas investigados (80 da Cenibra e 80 da Vallourec). As amostras de madeira foram

previamente secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante e tiveram registradas suas massas secas.

3.2 Carbonizações

As carbonizações foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Biomateriais, no Departamento de Ciências Florestais (DCF), na UFLA. As amostras de madeira foram carbonizadas em um forno elétrico do tipo mufla (FIGURA 7) em temperatura inicial de 100°C , taxa aquecimento de $1,67^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permaneceram estabilizadas nas temperaturas finais durante 30 minutos. Dentro forno mufla (FIGURA 7A) havia a cápsula de carbonização (FIGURA 7B) aonde as amostras foram colocadas, sendo conectado a um condensador resfriado a água (FIGURA 7C) acoplado a um frasco receptor (FIGURA 7D) de gases condensáveis. Após a carbonização o forno foi deixado em processo de resfriamento durante aproximadamente 16 horas para que o carvão fosse retirado.

Figura 7 - Forno elétrico do tipo mufla e seus acessórios



Fonte: Da autora (2017)

Foram utilizadas quatro diferentes temperaturas finais (400°C , 500°C , 600°C e 700°C) a fim de simular a heterogeneidade de temperatura dentro do forno industrial. A Figura 8 mostra as amostras de 500°C dentro da cápsula no forno mufla antes e depois da carbonização.

Figura 8 - Amostras dentro da cápsula do forno mufla antes (A) e após (B) a carbonização



Fonte: Da autora (2017)

3.3 Espectroscopia no NIR

Após as carbonizações, todo o carvão sólido foi homogeneizado e aclimatizado em uma sala com controle de temperatura (20°C) e umidade relativa (65%), permanecendo neste local até a coleta dos espectros no NIR.

O equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi um espectrômetro da marca Bruker modelo MPA (FIGURA 9) em conjunto a um programa computacional Opus versão 7.5.

Figura 9 - Espectrômetro Bruker acoplado ao computador com destaque para a esfera de integração



Fonte: Da autora (2017)

A aquisição espectral foi realizada via esfera de integração (FIGURA 9) em modo de reflexão difusa, na faixa de 12.500 a 3.600 cm^{-1} com resolução espectral de 8 cm^{-1} .

O espectro de cada amostra foi obtido por meio da média de 16 varreduras, realizada em dois diferentes pontos no corpo de prova, sendo uma leitura obtida na face radial (Rd), uma leitura na face tangencial (Tg), ou seja, 2 x 16 leituras (scans) por amostras. As leituras foram realizadas nas superfícies dos corpos de prova, evitando as regiões com rachaduras e defeitos do carvão vegetal.

3.4 Caracterização do carvão vegetal

3.4.1 Rendimento gravimétrico da carbonização

Após as carbonizações, as amostras de carvão vegetal foram pesadas para obtenção da massa do carvão seco para posterior determinação do rendimento gravimétrico em carvão vegetal, dado pela Equação 1.

$$RGC = \frac{MCS}{MMS} \times 100 \quad (1)$$

Considerando que RGC é o rendimento gravimétrico da carbonização (%), MCS é a massa do carvão seco (g) e MMS é a massa da madeira seca (g).

3.4.2 Densidade relativa aparente

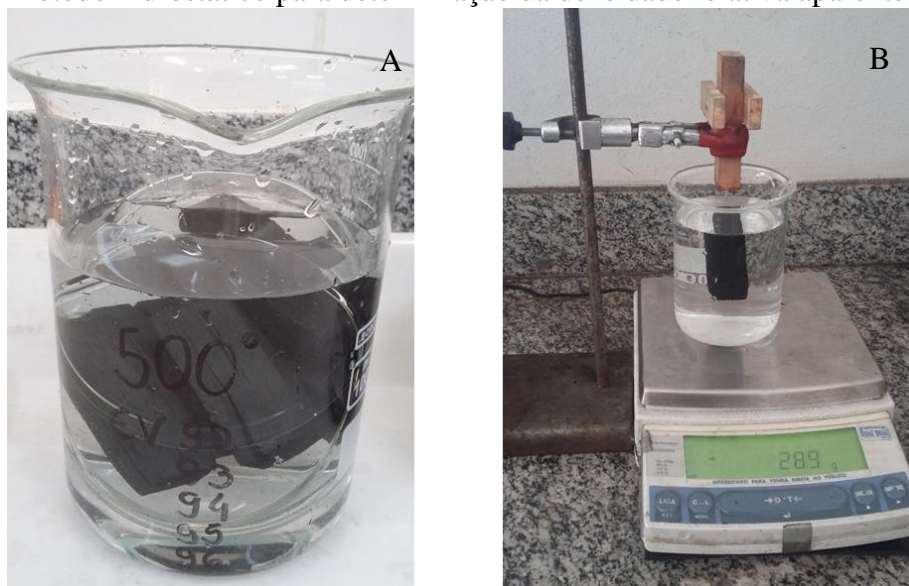
A densidade relativa aparente do carvão vegetal foi realizada através do método hidrostático, por meio de imersão em água, conforme descrito na norma NBR 11941 (ABNT, 2003) adaptada ao carvão vegetal.

As amostras de carvão vegetal foram submergidas em água, por aproximadamente 2 horas, para o molhamento superficial (FIGURA 10A). Esse procedimento é necessário para eliminar erros decorrente da absorção de água pelo carvão vegetal enquanto seu volume é determinado por imersão.

Após molhamento do carvão vegetal, o volume das amostras foi determinado por meio de balança de precisão e acessórios (haste e fixador do carvão). Como ilustrado da Figura

10B, a amostra de carvão preso na haste foi mergulhada em água até a submersão completa, evitando que ela toque na parede ou no fundo do recipiente. O valor indicado na balança após imersão da amostra foi anotado, descontando a massa da água. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante e a massa seca obtida após pesagem do carvão vegetal em balança de precisão.

Figura 10 - Método hidrostático para determinação da densidade relativa aparente do carvão



Fonte: Da autora (2017)

Calculou-se a densidade relativa aparente do carvão vegetal ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pela razão entre a massa do carvão seco (gramas) e o volume do carvão úmido (cm^{-3}).

3.5 Análise estatística

O software *The Unscrambler*® (versão 9.7) foi utilizado para as análises multivariada dos dados. Afim de explorar previamente os dados e avaliar a dependência dos dados por meio dos agrupamentos foram feitas análises de componentes principais (PCA).

Os modelos foram ajustados pelo método da regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS-R*), que relacionou os dados espectrais obtidos no NIR e as propriedades estudadas. O número de componentes principais foram oito e o número de variáveis latentes foi escolhido pelo programa com base na minimização do erro padrão da validação e maximização do coeficiente de determinação da validação.

As calibrações dos modelos foram validadas pelo método da validação cruzada completa (*leave one out*) e validação externa (*test set*). A validação cruzada foi feita pelo método randômico a partir de oito segmentos com vinte amostras, nesse tipo de validação cada amostra da calibração é retirada de cada vez e, então, constrói-se o modelo e estima-se a amostra retida, e é repetido para todas as amostras. A validação externa foi baseada em dois conjuntos de dados, utilizando-se cem amostras para o lote de calibração e sessenta amostras para o lote de validação.

As calibrações foram feitas a partir de espectros originais e de espectros tratados matematicamente com primeira derivada, normalização e *standard normal variate* (SNV). Para calibração dos modelos para estimativa da densidade das amostras foi aplicada a seleção de faixas espectrais pelo teste de incerteza de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000), para melhorar a relação sinal/ruído e a exclusão do número de ondas de 9000 a 12000 cm^{-1} . As amostras anômalas (*outliers*) foram detectadas por meio do gráfico resíduos de *student x leverage* e removidas dos modelos.

Através da análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS – DA) foi feita a classificação da temperatura de carbonização utilizando a validação cruzada e a validação externa. A partir desta abordagem, a temperatura foi considerada como uma variável categórica, não possuindo valores quantitativos, mas, ao contrário, são definidas por categorias, ou seja, representam a classificação das amostras. Nesse estudo, as amostras foram agrupadas em quatro diferentes classes sendo que a classe 400 representava as amostras carbonizadas a 400°C; a classe 500 corresponde as amostras carbonizadas a 500°C, a classe 600 representa as amostras de 600°C e classe 700 as de 700°C. Então, atribuiu-se os valores 0 ou 1 para todas as amostras em cada classe, sendo que quando a amostra pertencia aquela categoria, atribuiu-se o valor 1 e quando a amostra não pertencia à categoria, atribuiu-se o valor 0. Regressões baseadas em PLS foram realizadas para estimar valores contínuos em cada uma das quatro categorias (400, 500, 600 e 700). Dessa forma, um valor contínuo foi estimado para cada amostra a partir dos quatro modelos. O modelo cuja estimativa apresentou o maior valor foi considerado como indicador da categoria a que pertencia a amostra analisada. Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R^2_{cv} e R^2_p), raiz do erro padrão médio (RMSECV e RMSEP), porcentagem de acertos e através de representação gráfica.

Essa análise de PLS-DA foi detalhadamente apresentada por Brereton e Lloyd (2014) que afirmaram que o objetivo da PLS-DA é decidir qual grupo uma amostra pertence ao usar informações como seu espectro ou perfil químico.

A escolha dos modelos seguiu os seguintes critérios: coeficiente de determinação da calibração e da validação cruzada e externa (R^2_c , R^2_{cv} e R^2_p); raiz do erro padrão médio da

calibração e da validação cruzada e externa (RMSEC, RMSECV e RMSEP); o número de variáveis latentes (LV) e a relação de desempenho do desvio (RPD) calculada pela razão do desvio padrão (SD) dos dados de referência e da raiz do erro padrão médio da validação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do carvão

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios, mínimos, máximos e o coeficiente de variação para a densidade relativa aparente e o rendimento gravimétrico da carbonização.

Tabela 2 - Estatística descritiva das propriedades avaliadas em laboratório

	DRA (g/cm ³)	RGC (%)
Média	0,27	28,68
Mínimo	0,18	23,75
Máximo	0,36	38,38
CV(%)	12,6	11,7

Legenda: DRA – densidade relativa aparente do carvão; RGC – rendimento gravimétrico da carbonização; CV – coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2017)

A densidade relativa aparente do carvão vegetal apresentou valores variando de 0,18 a 0,36 g/cm³. Esses resultados estão de acordo com Frederico (2009) que encontrou valores de densidade aparente de carvão vegetal entre 0,285 e 0,323g/cm³ em *Eucalyptus grandis* e híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 3 anos e Oliveira et al. (2010), que avaliando a densidade aparente do carvão de *Eucalyptus pellita* aos 5 anos, encontraram valores entre 0,353 e 0,385 g/cm³. O valor mínimo encontrado é inferior a esses autores, pois as amostras de madeira são destinadas tanto para fins energéticos como para celulose. Além disso, a grande diferença entre os valores encontrados reflete a variabilidade entre as amostras estudadas.

O rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) variou entre 23,75% e 38,38%, valores coerentes com a literatura. Botrel et al. (2007) obtiveram em média 35,03% de RGC para híbridos de *Eucalyptus* utilizando temperatura final de carbonização de 450°C. Já Santiago e Andrade (2005) encontraram rendimento de 24,30% para *E. urophylla* carbonizados a 600°C.

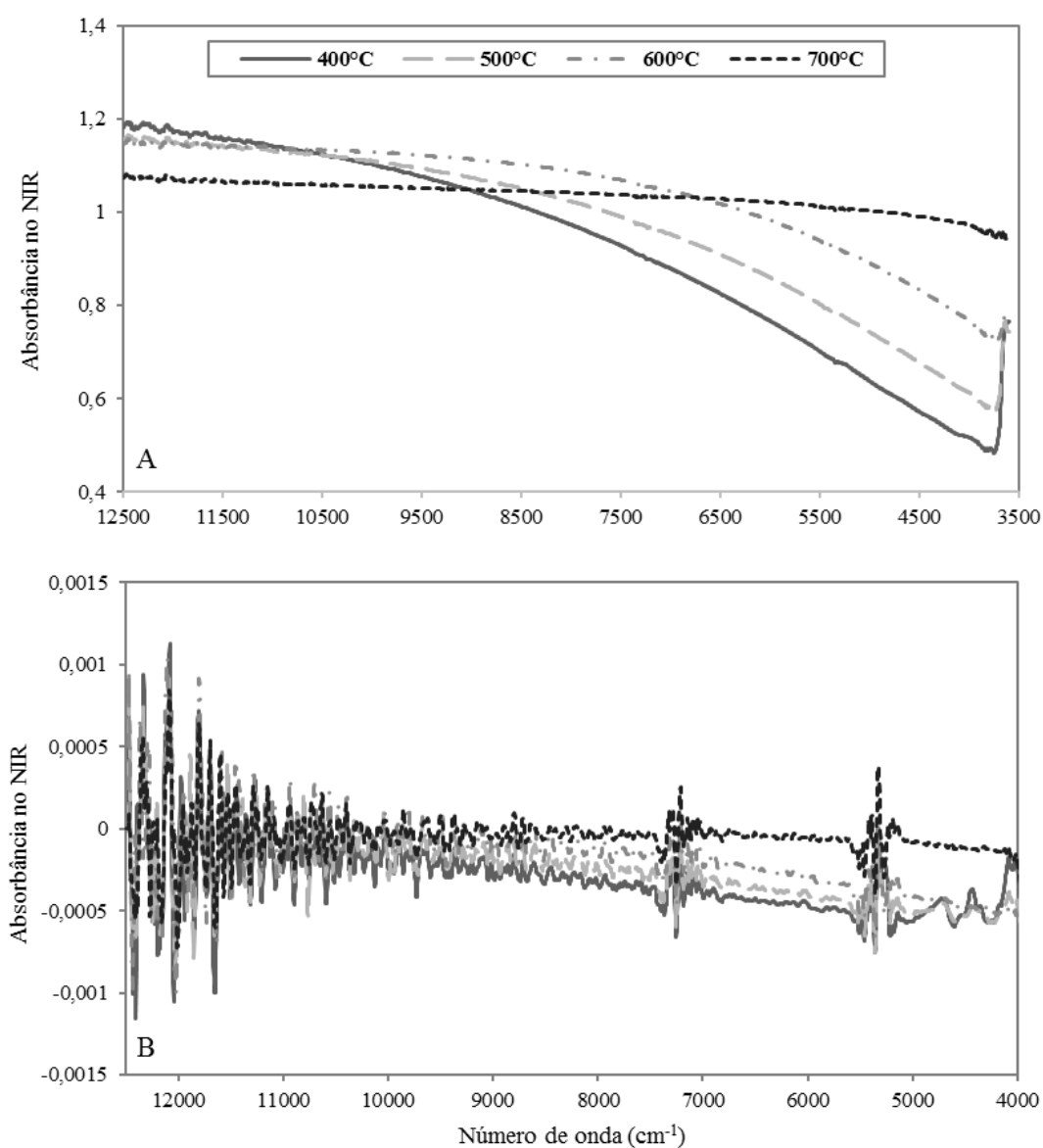
O coeficiente de variação (CV), calculado pela razão entre o desvio padrão e a média, foi de 12,6% e 11,7% para a densidade relativa aparente do carvão e para o rendimento gravimétrico da carbonização, respectivamente. Verifica-se que esses valores podem ser considerados altos em relação aos encontrados na literatura. Neves (2012) encontrou CV de 5,73% e 2,78% em clones de *Eucalyptus* aos 46 e 58 meses de idade, para DRA e RGC, respectivamente. Reis et al. (2012) encontraram valores de 5,12% e 1,98%, em clone de *Eucalyptus urophylla* aos 7 anos, para DRA e RGC, respectivamente.

Hein et al. (2010) destacam a importância da amplitude de variação dos dados, pois é com base nesses valores que as calibrações serão ajustadas. Sendo que, as calibrações realizadas por meio PLS-R não permitem extrapolações tornando-se importante que as amostras do lote de calibração representem todo o lote de amostras a serem analisadas. Caso uma amostra apresente um valor menor que o mínimo ou maior que o máximo, a estimativa por NIRS nesta amostra para esta propriedade não será satisfatoriamente precisa. Barcellos (2007) também recomenda a utilização de amostras com ampla variação de suas propriedades, de forma que o ajuste de equações seja realizado de maneira eficiente, permitindo uma predição adequada em outras amostras.

4.2 Espectros no NIR

A média por temperatura das assinaturas espectrais obtidas via esfera de integração nas amostras de carvão vegetal podem observadas na Figura 11A e B, sem tratamento e com tratamento da primeira derivada, respectivamente. No Anexo A observa-se todos os espectros originais.

Figura 11 - Média por temperatura dos espectros NIR originais (A) e tratados com primeira derivada (B)



Fonte: Da autora (2017)

A assinatura espectral é resultado da interação da luz com as moléculas constituintes do material, assim cada material apresenta uma resposta peculiar a radiação incidida (PASQUINI, 2003). Por isso, houve uma tendência na separação dos espectros de acordo com a temperatura de carbonização, o que provavelmente está associado a existência de diferenças na constituição química das amostras carbonizadas nas diferentes temperaturas. O mesmo foi observado por Andrade et al. (2012), em que os espectros de carvão vegetal produzidos a 350°C, 450°C, 550°C e 900°C apresentaram diferença nos espectros. Barcelos (2007)

observou que, na medida em que a madeira sofreu uma maior carbonização (550°C), menor foi a refletância em toda a faixa do infravermelho próximo.

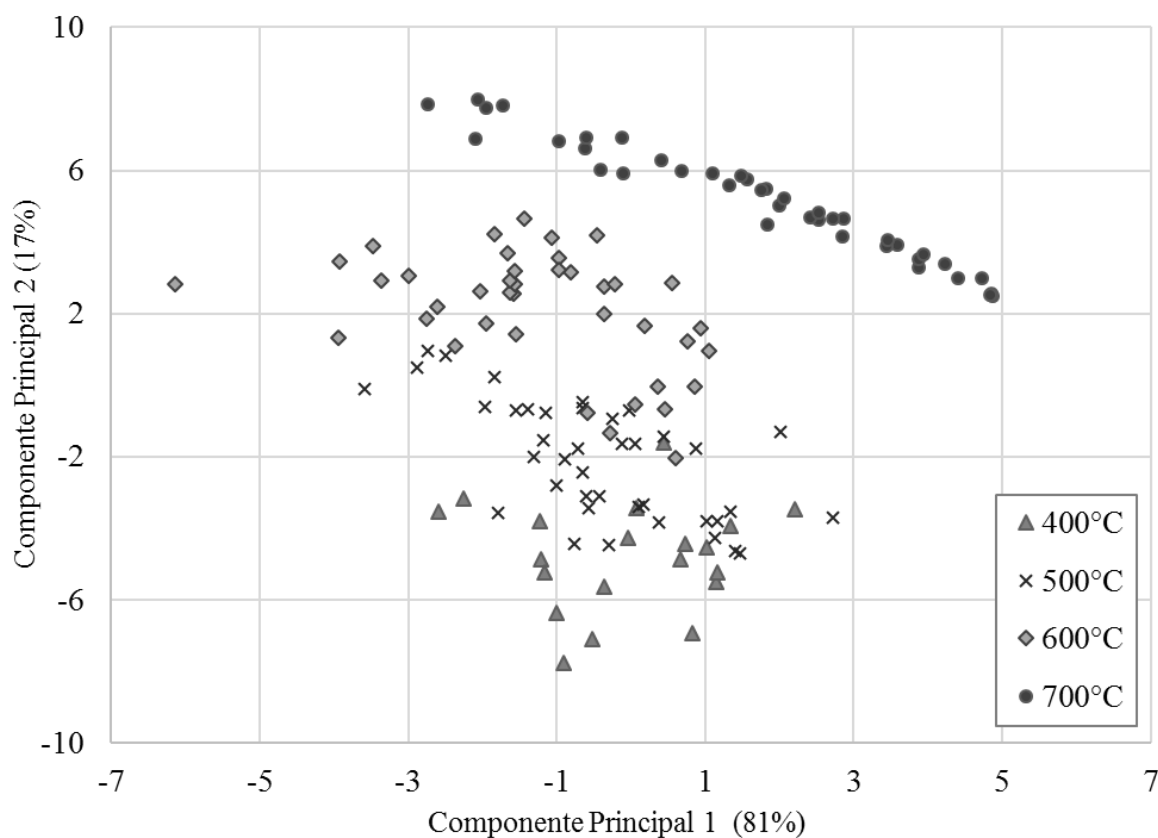
Pequenas absorções nos espectros do carvão são observadas quando comparados aos da madeira (DAVRIEUX et al., 2010; MUÑIZ et al., 2016). Pode-se notar que quanto maior a temperatura de carbonização, menores são os picos de absorbância no NIR. Esse fato provavelmente ocorre porque em temperaturas mais amenas, os constituintes celulares ainda não foram totalmente degradados ocorrendo maior interação entre a radiação infravermelha e os constituintes moleculares da amostra. Ramalho et al. (2017) também observaram que os espectros do carvão produzidos a 300°C possuem maior número de picos de absorção comparados aos de 500 e 700°C.

Os números de onda de 9000 a 12000 cm^{-1} dos espectros NIR do carvão vegetal possui muito ruído, sendo difícil a obtenção de informação úteis para as análises, podendo ser excluídos. A Figura 11B apresenta o resultado do tratamento dos espectros com a primeira derivada. Martens e Tormod (1989) afirmam que os tratamentos matemáticos visam melhorar a qualidade do sinal e reduzir os ruídos. Porém observa-se que não houve melhora nos espectros do carvão vegetal tratados com a primeira derivada.

4.3 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais foi realizada para uma prévia avaliação do comportamento dos espectros e possível separação das amostras. Na Figura 12 observa-se os *scores* da PCA das 160 amostras de carvão vegetal produzidos em diferentes temperaturas. A componente principal 1 explicou 81% da variabilidade dos dados e a componente principal 2 17%, que juntas conseguiram explicar 98% da variância.

Figura 12 - Gráfico de dispersão bidimensional para PC1 e PC2 da análise de componentes principais (PCA) dos espectros no NIR a partir de carvões produzidos até 400°C, 500°C, 600°C e 700°C



Fonte: Da autora (2017)

Pela Figura 12 não foi possível observar nítida separação das amostras de carvão vegetal em função da temperatura final de carbonização. As amostras carbonizadas a 700°C foram a que melhor se agruparam, principalmente analisando a PC2 que corresponde a 17% da variação dos dados. No entanto, as amostras carbonizadas a 400, 500 e 600°C não puderam ser distinguidas com clareza. Segundo Andrade et al. (2012) e Ramalho et al. (2017) amostras de madeira carbonizadas sob altas temperaturas finais resultam em carvão mais homogêneo, pois possuem maior concentração de carbono em sua composição.

4.4 Análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R)

Calibrações e validações (cruzada e externa) foram realizadas com base nas assinaturas espectrais das amostras de carvão vegetal para estimar o rendimento gravimétrico

da conversão madeira-carvão, densidade aparente do carvão e a temperatura de carbonização. Na PLS-R, a temperatura foi considerada como uma variável contínua.

4.4.1 Validação cruzada

A Tabela 3 apresenta as estatísticas dos modelos feitos por regressão PLS e validação cruzada.

Tabela 3 - Calibração e validação cruzada para as características estudadas do carvão vegetal por PLS - R

Prop.	Base dados	Trat.	R ² c	RMSEC	R ² cv	RMSECV	LV	RPD
RGC	all	osd	0.85	1.425	0.85	1.450	3	2.57
	all	1d	0.85	1.441	0.84	1.483	2	2.51
DRA	all	osd	0.24	0.029	0.16	0.031	4	1.09
	400	osd	0.33	0.026	0.15	0.030	3	1.07
	500	osd	0.01	0.031	0.03	0.032	1	0.99
	600	osd	0.56	0.022	0.22	0.032	3	1.07
	700	osd	0.46	0.024	0.22	0.030	3	1.10
	all	norm	0.17	0.031	0.10	0.032	3	1.06
	all	snv	0.02	0.033	0.00	0.034	1	1.00
	all	9 - 12	0.28	0.028	0.16	0.031	5	1.09
	400	9 - 12	0.94	0.008	0.25	0.028	8	1.15
	500	9 - 12	0.01	0.031	0.03	0.033	1	0.96
TFC	all	osd	0.97	20.446	0.96	22.318	6	5.03
	all	1d	0.96	23.152	0.95	24.234	6	4.63

Legenda: Prop. – propriedade; Trat. – tratamento; R²c - coeficiente de determinação para 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; RPD - relação de desempenho do desvio; RGC - rendimento gravimétrico da carbonização; DRA - densidade relativa aparente; TFC – temperatura final de carbonização; all - todas as amostras; osd - dados espectrais originais; 1d - primeira derivada; norm – normalização; snv – transformação padrão normal; 9 – 12 - exclusão dos números de onda de 9000 a 12000 cm⁻¹

Fonte: Da autora (2017)

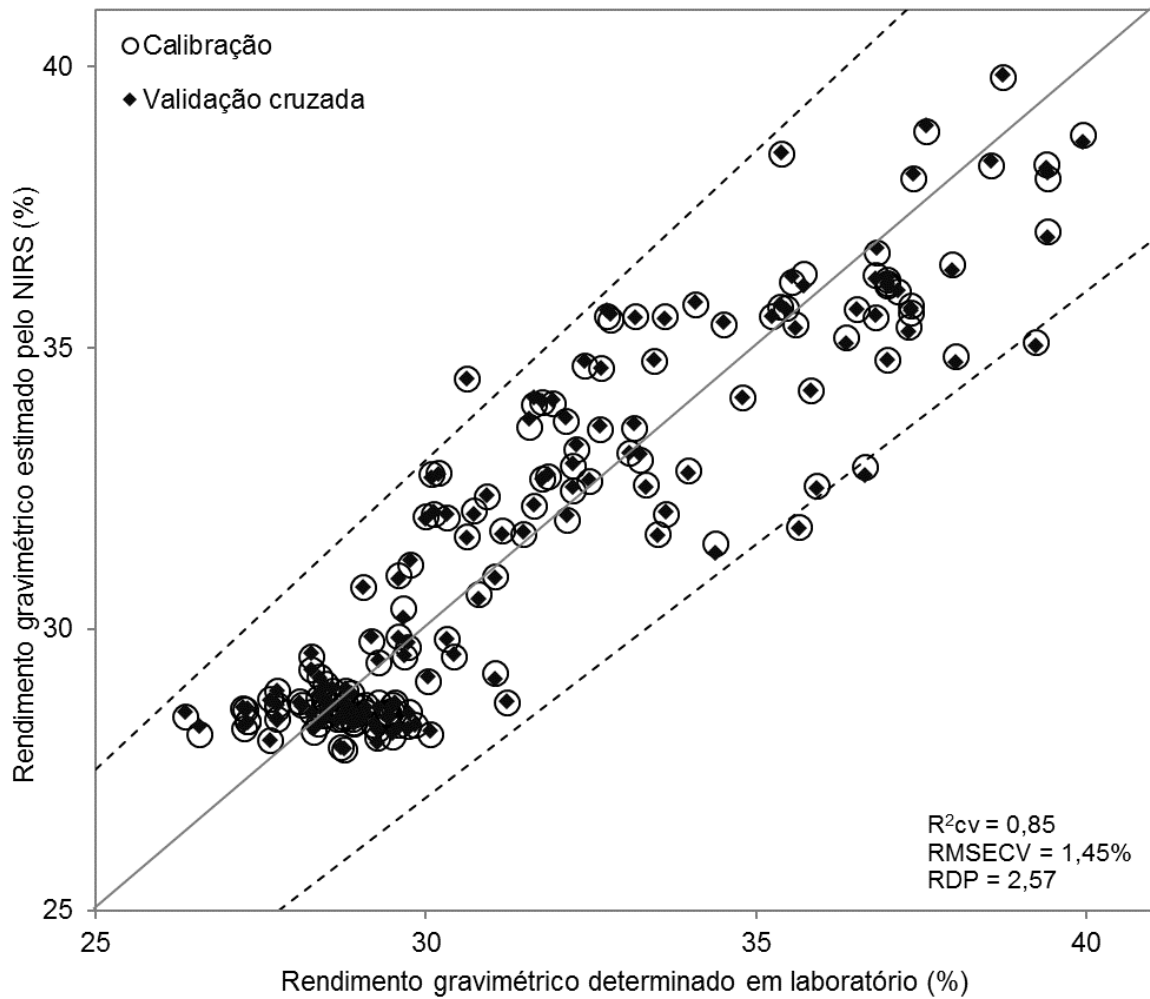
Os modelos para rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) proporcionaram coeficiente de determinação tanto para calibração (R^2c) quanto para validação cruzada (R^2cv), aproximadamente 0,85. Ao tratar os dados com primeira derivada as estatísticas não melhoraram, o erro médio quadrático da calibração e da validação aumentaram em relação aos dados sem tratamentos (osd). Andrade et al. (2012) encontrou estatísticas mais baixas para o rendimento gravimétrico em carvão (R^2cv de 0,62 a 0,76) e os valores de RPD variaram de 1,6 a 2,0.

Para a densidade relativa aparente do carvão, o modelo com os dados sem tratamentos não forneceu correlações satisfatórias. Ao separar os dados por temperatura ou aplicar alguns tratamentos como a normalização, SNV e excluir os números de onda de 9000 a 12000 cm^{-1} , não houve melhora nas estatísticas do modelo para a densidade relativa aparente do carvão.

As calibrações e validação cruzada para a temperatura final de carbonização com os dados sem tratamentos foram as que apresentaram os melhores valores estatísticos (R^2cv de 0,96 e RPD de 5,03). Labbé, Harper e Rials (2006) utilizaram a espectroscopia do infravermelho médio e aplicou a regressão PLS para correlacionar os dados espectrais com a temperatura de carbonização e encontraram um coeficiente de correlação (R) de 0,989 para a espécie *Quercus alba* utilizada na maturação e filtração de uísque. Vale ressaltar que Labbé, Harper e Rials (2006) utilizaram o infravermelho médio e o coeficiente de correlação (R) como sendo coeficiente de determinação (R^2), para fins comparativos é necessário avaliar a mesma estatística.

Outra forma de apresentação dos resultados é através de gráficos com os valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, conforme observado nas Figuras 13, 14, 15 e 16. Essas figuras mostram a distribuição dos pontos da calibração e da validação dos melhores modelos para rendimento gravimétrico, densidade relativa aparente e temperatura de carbonização.

Figura 13 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) em porcentagem.

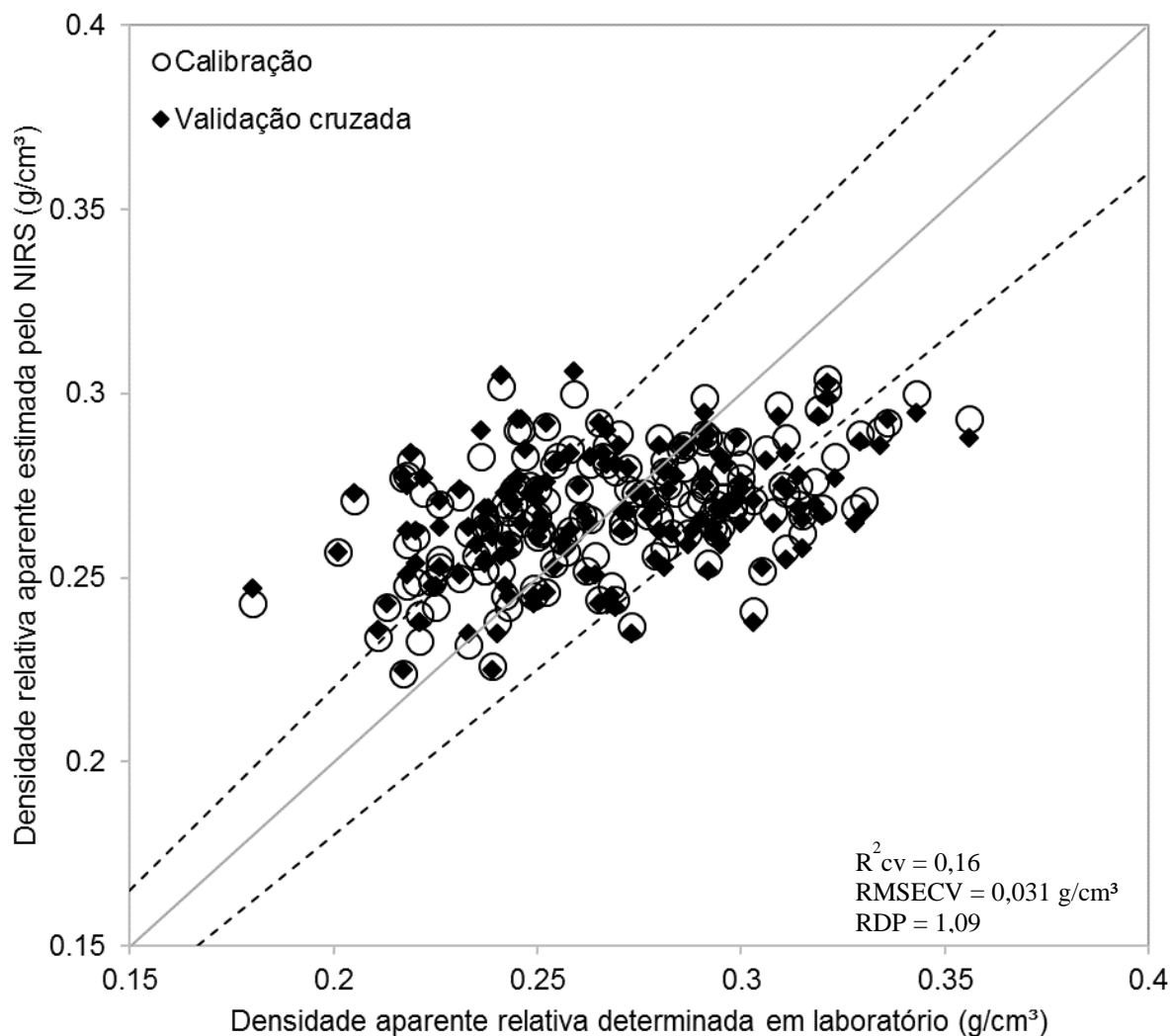


Legenda: Linhas tracejadas indicam $\pm 10\%$.

Fonte: Da autora (2017)

Observa-se, pela Figura 13, forte associação entre os valores mensurados e previstos pelo modelo, indicando a possibilidade de uso da técnica NIR para estimar o rendimento gravimétrico da carbonização.

Figura 14 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para densidade relativa aparente do carvão (DRA) em g/cm^3

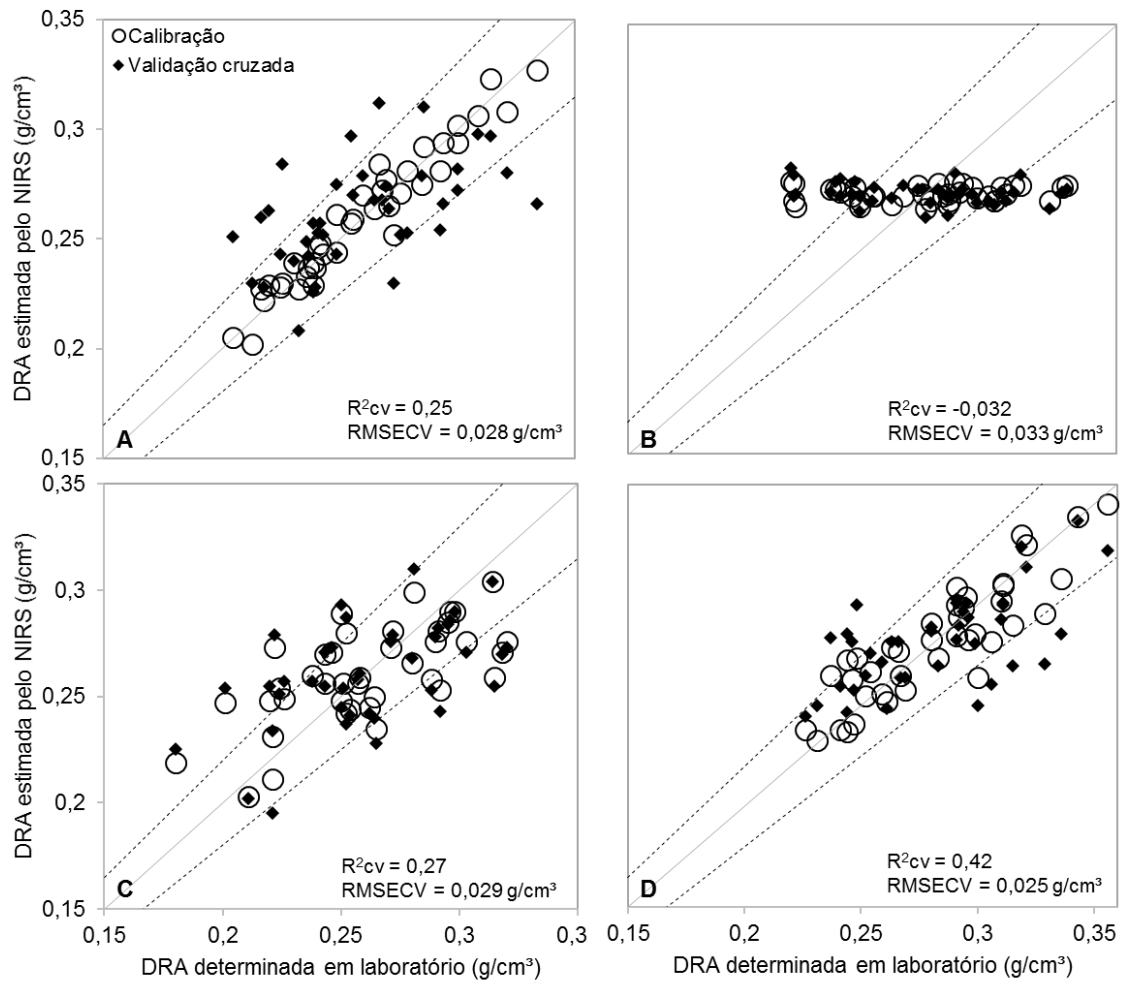


Legenda: Linhas tracejadas indicam $\pm 10\%$.

Fonte: Da autora (2017)

Ao analisarmos a Figura 14, é possível observar que os dados não seguem um comportamento linear, indicando que não há fortes correlações entre o valor mensurado e o predito.

Figura 15 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para densidade relativa aparente (DRA) do carvão carbonizados a 400°C (A), 500°C (B), 600°C (C) e 700°C (D) excluindo os números de onda de 9000 a 12000 cm^{-1}

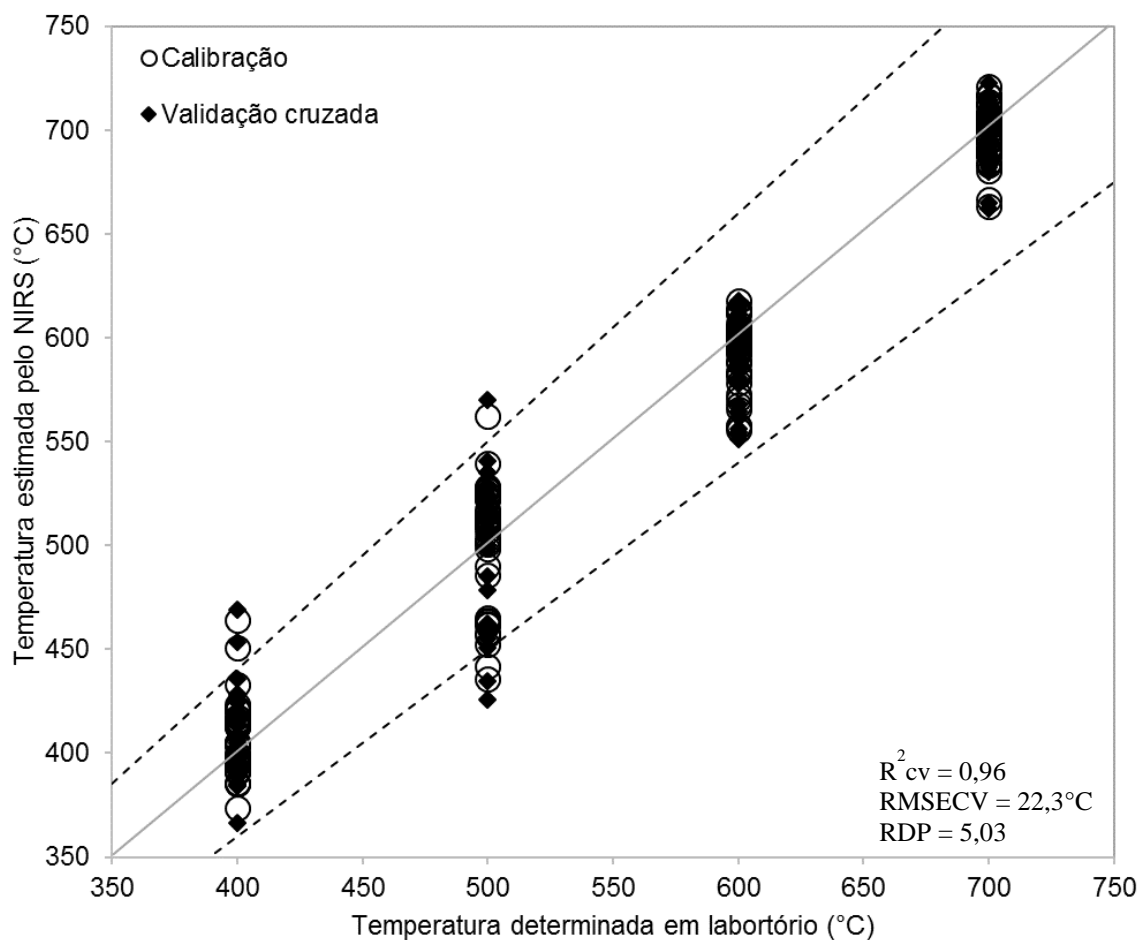


Legenda: Linhas tracejadas indicam $\pm 10\%$.

Fonte: Da autora (2017)

Na tentativa de melhorar os modelos, as amostras foram separadas de acordo com a temperatura de carbonização e excluídos os comprimentos de onda com ruídos de 9000 a 12000 cm^{-1} . Porém, como observado na Figura 15, os resultados não foram melhorados. Ou seja, não é possível prever a densidade relativa aparente do carvão através da técnica NIR a partir das amostras utilizadas neste estudo e do procedimento experimental adotado neste projeto.

Figura 16 - Gráfico de regressão com valores obtidos em laboratório e previsto pelo NIR, para temperatura de carbonização em °C



Legenda: Linhas tracejadas indicam $\pm 10\%$.

Fonte: Da autora (2017)

Na Figura 16, observa-se uma forte associação entre os valores mensurados e preditos pelo modelo, indicando a possibilidade de uso da técnica NIRS para estimar a temperatura final de carbonização.

4.4.2 Validação externa

A validação externa é recomendada por Pasquini (2003). Assim, alguns modelos (melhores para RGC e TFC) foram validados dessa forma. A Tabela 4 apresenta as estatísticas dos modelos PLS-R para as três características estudadas utilizando toda a base de dados.

Tabela 4 - Calibração e validação externa para as características estudadas do carvão vegetal por PLS – R utilizando todas as amostras

Prop.	R ² c	RMSEC	R ² p	RMSEP	LV	RPD
RGC	0.85	1.425	0.85	1.409	3	2.62
DRA	0.24	0.029	0.16	0.033	4	0.52
TFC	0.97	20.446	0.96	22.301	4	4.85

Legenda: Prop. – propriedade; R²c - coeficiente de determinação para calibração; RMSEC - erro médio quadrático para a calibração; R²p - coeficiente de determinação para a validação externa; RMSEP - erro médio quadrático para a validação externa; LV - variáveis latentes; RPD - relação de desempenho do desvio; RGC - rendimento gravimétrico da carbonização; DRA - densidade relativa aparente; TFC – temperatura final de carbonização

Fonte: Da autora (2017)

Ao comparar a validação cruzada (TABELA 3) e a validação externa (TABELA 4) observa-se que as estatísticas do modelo da validação cruzada são semelhantes aos da validação externa, para as três propriedades avaliadas.

Andrade et al. (2012) também encontraram estatísticas semelhantes para modelos com validação cruzada e externa ao avaliar teor de carbono fixo, materiais voláteis e rendimento do carvão vegetal. Ainda de acordo com os resultados obtidos, Campos (2008) apresentou valores coerentes para validação cruzada e externa em modelos PLS obtidos para os teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal. A autora enfatiza que esse resultado indica boa representatividade e qualidade dos dados.

4.5 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)

Afim de gerar modelos capazes de prever a temperatura de carbonização das amostras, foi realizada a classificação através da PLS – DA. Modelos para estimativa da temperatura de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C foram ajustados e testados por validação cruzada e externa.

As estatísticas associadas aos modelos são apresentadas na Tabela 5. As regressões que apresentaram melhor desempenho estatístico foram ajustadas a partir do espectro de carvões produzidos à 700°C para os dois tipos de validação. A degradação dos polímeros da madeira é mais avançada em temperaturas mais elevadas aumentando a concentração de carbono fixo (TRUGILHO; SILVA, 2001) tornando o material quimicamente mais homogêneo (ANDRADE et al. 2012; RAMALHO et al. 2017). Por esse motivo, o modelo de 700°C apresentou melhores estatísticas (TABELA 5). Por outro lado, o modelo dos carvões pirolisados à 500°C apresentou coeficiente de determinação relativamente mais baixo,

indicando que provavelmente houve variação nas condições experimentais fora de controle durante a pirólise ou aquisição espectral.

Tabela 5 - Validação cruzada e validação externa para cada temperatura de carbonização por PLS-R

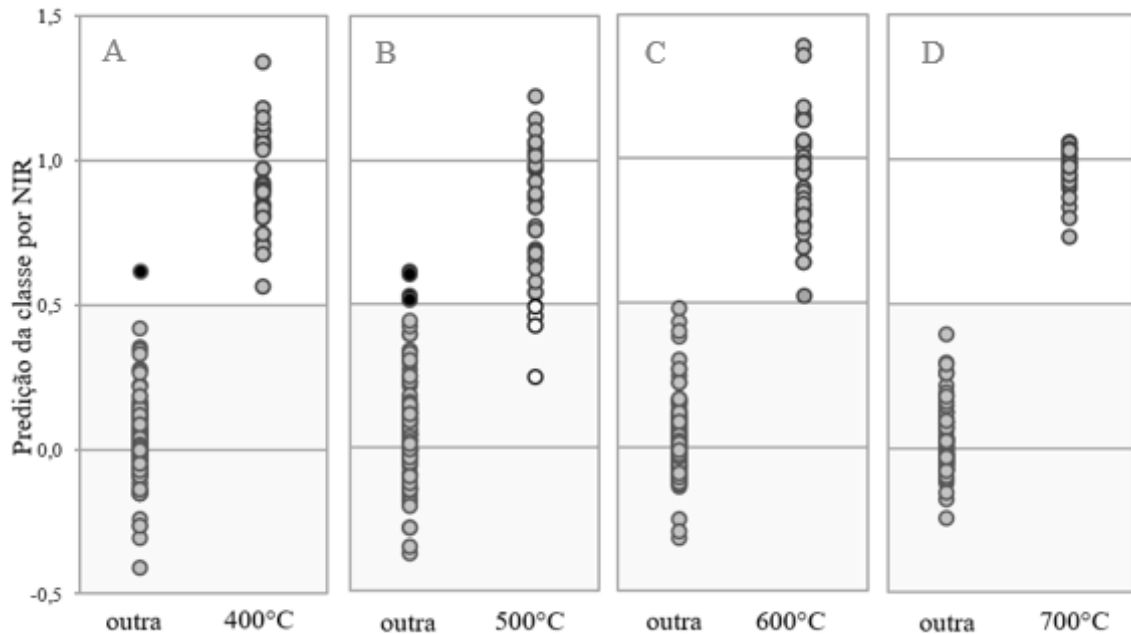
TFC	R ² _{cv}	RMSECV	R ² _p	RMSEP
400	0.872	0.156	0.896	0.137
500	0.753	0.216	0.771	0.217
600	0.881	0.150	0.877	0.152
700	0.951	0.096	0.942	0.104

Legenda: TFC – temperatura final de carbonização em °C; R²_{cv} - coeficiente de determinação para a validação cruzada; RMSECV - erro médio quadrático para a validação cruzada; R²_p - coeficiente de determinação para a validação externa; RMSECP - erro médio quadrático para a validação externa

Fonte: Da autora (2017)

A Figura 17 apresenta as estimativas de valores contínuos para cada amostra com base nas referências 0 e 1 baseados nos quatro modelos (400, 500, 600 e 700°C). O modelo 400°C (A) apresenta os valores estimados quando a referência foi o valor 1 para amostras pirolisadas a 400°C e 0 para amostras carbonizadas em outras temperaturas. Assim, o valor da estimativa da PLS-R pode ser utilizado para indicar a categoria de carbonização, considerando que estimativas maiores que 0.5 indicam amostras carbonizadas a 400°C enquanto estimativas menores que 0.5 indicam que a amostra foi carbonizada em outra temperatura.

Figura 17 - Classificação das amostras de carvão vegetal de acordo com temperatura de carbonização (A – 400°C, B – 500°C, C – 600°C e D – 700°C) por análise de PLS-R com validação cruzada



Legenda: Círculos cinza – amostras classificadas corretamente, círculos preto e branco – amostras classificadas incorretamente

Fonte: Da autora (2017)

Na Figura 17A, as amostras classificadas corretamente estão indicadas na cor cinza enquanto aquelas em preto representam as classificadas incorretamente como outra temperatura, sendo que foram carbonizadas a 400°C. Os círculos em branco são as classificadas incorretamente como 400°C, mas que foram carbonizadas em outra temperatura. As estimativas de classificação a partir dos modelos de 600°C (C) e 700°C (D) foram as melhores, sem nenhuma classificação incorreta. Por outro lado, o modelo das amostras de 500°C (B) resultou no maior número de classificações incorretas. Esse resultado sugere que na temperatura de 500°C houve alguma variação anormal durante a pirólise ou na aquisição espectral que afetou os modelos e consequentemente a classificação dessas amostras.

Ramalho et al. (2017) utilizaram a PLS-R para classificar carvões de madeira nativa e plantada carbonizados em diferentes temperaturas. Houve uma maior porcentagem de classificações corretas para o carvão produzido a 300°C, seguido de 500 e 700°C e do modelo feito simultaneamente com todas as amostras de carvão. Esse resultado é inverso ao obtido neste presente trabalho, pois quanto menor a temperatura de carbonização mais parecido o carvão é da madeira, sendo assim mais fácil a classificação de carvões carbonizados em menores temperaturas.

Porém, essa análise classificatória com base nas estimativas das PLS-R pode resultar em classificações incorretas. Por exemplo, entre as estimativas calculadas a partir do modelo de 400°C, houve uma amostra que apresentou valor estimado superior a 0.5 (círculo preto na FIGURA 17A), indicando que esta amostra teria sido carbonizada em outra temperatura. Porém, sabe-se que esta amostra foi pirolisada a 400°C. Dessa forma, a PLS-R é capaz de classificar corretamente a maioria das amostras, mas classificações incorretas podem ocorrer.

A PLS-DA é uma análise discriminante baseada em PLS, que classifica as amostras com base nas estimativas calculadas via PLS-R. Nesta abordagem, a categoria a que pertence a amostra é definida com base nos valores estimados a partir das regressões PLS. A amostra será classificada na categoria do modelo que resultou na maior estimativa.

O resumo das classificações via PLS-DA incluindo o número de classificações corretas e incorretas e a porcentagem de classificação correta é apresentado na Tabela 6 para a validação cruzada e para a validação externa.

A Tabela 6 mostra que apenas uma amostra que foi carbonizada a 500°C foi classificada no grupo dos carvões de 400°C, resultando numa classificação incorreta de 2.5%. Esse resultado é consequência do modelo de 500°C (TABELA 5) em que apresentou estatísticas relativamente mais baixas em comparação aos outros modelos, reforçando a suposição que provavelmente houve variação nas condições experimentais durante a pirólise ou aquisição espectral. Em relação a validação externa, não houve classificação incorreta.

Tabela 6 - Predição da temperatura de carbonização por análise PLS – DA com validação cruzada e externa

Validação	Temp. nominal (°C)	Temp. estimada pelo NIRS (°C)				Classificação Correta	
		400	500	600	700	No.	%
Cruzada	400	40				40	100
	500	1	39			39	97.5
	600			40		40	100
	700				40	40	100
Externa	400	40				40	100
	500		40			40	100
	600			40		40	100
	700				40	40	100

Fonte: Da autora (2017)

Na validação externa houve 100% de classificação correta para todas as temperaturas de carbonização. Belini et al. (2011) também obtiveram maior número de classificações

corretas por validação cruzada. Os autores utilizaram a PLS-DA para classificar a porcentagem de bagaço de cana em painéis MDF, no qual 94% das amostras foram classificadas corretamente por validações cruzadas e 98% por validação independente (externa).

A classificação das amostras em grupos de temperatura de carbonização pode ser feita tanto por PLS-R como por PLS-DA. Os resultados deste estudo indicam que a classificação realizada a partir da estimativa das regressões pode resultar em agrupamento incorreto. Por exemplo, a amostra classificada incorretamente no grupo “outra temperatura” na Figura 17A (círculo preto) não foi classificada incorretamente pela PLS-DA. Isso acontece porque na abordagem PLS-R, essa amostra teve um valor estimado superior a 0.5, indicando que ela seria pertencente à categoria 400. Contudo, o valor dessa amostra estimado pelo modelo 500 foi superior ao valor estimado pelo modelo 400. Assim, a PLS-DA classificou esta amostra corretamente, pois considerou a amostra como pertencente ao grupo do modelo cuja estimativa apresentou o maior valor.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que foi possível determinar a temperatura final de carbonização e o rendimento gravimétrico da conversão madeira-carvão de maneira rápida e confiável. Porém não foi possível prever a densidade relativa aparente do carvão por espectroscopia no NIR, mesmo após tratamentos matemáticos, seleção de faixas e separação das amostras.

Os resultados deste estudo mostraram também que a técnica NIR associada à análise discriminante permite classificar o carvão vegetal em função da temperatura de pirólise com que o material foi produzido. A predição da temperatura de carbonização com base apenas nas estimativas das PLS-R resultou em algumas classificações incorretas ao passo que a classificação por PLS-DA agrupou corretamente 100% das amostras, exceto aquelas carbonizadas à 500°C (97,5%).

O tratamento matemático com primeira derivada nos espectros não melhorou os modelos calibrados para temperatura de carbonização, rendimento gravimétrico e densidade aparente do carvão. As validações cruzadas e externas apresentaram resultados coerentes, indicando boa representatividade e qualidade dos dados.

Os modelos preditivos para temperatura de carbonização e rendimento gravimétrico podem ser aplicados nas indústrias que utilizam do carvão vegetal para o monitoramento da qualidade do mesmo.

Contudo, apesar destes resultados serem satisfatórios e promissores, os modelos apresentam certa limitação em relação à aplicação, uma vez que foram desenvolvidos a partir de amostras carbonizadas em laboratório sob controle experimental. Neste sentido, mais estudos nessa área são necessários.

É preciso desenvolver modelos com maior variação de matéria-prima e processo de pirólise, simulando situações reais a partir de amostras de carvão produzidas em fornos industriais, sem controle das diversas variáveis envolvidas no processo. Nos próximos estudos o número de amostras também deve ser ampliado para englobar toda possível variação existente numa planta de carbonização industrial. Além das variáveis investigadas neste projeto, outras propriedades intrínsecas do carvão vegetal, como o carbono fixo, material volátil, poder calorífico e densidade energética, devem ser avaliadas nos estudos desta pertinente linha de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do Estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 5, n. 1, p. 24-42, Jan./Dez. 1998.
- ANDRADE, C. R. **Espectroscopia no infravermelho próximo para prever propriedades da madeira e do carvão de plantio clonal de *Eucalyptus* sp.** 2009. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ANDRADE, C. R. et al. Near infrared spectroscopy for estimating Eucalyptus charcoal properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 20, p. 657-666, Dez. 2012.
- ANTTI, H. **Multivariate characterization of wood related materials.** 1999. 86p. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada) - Umea University, Sweden, 1999.
- ARAUJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrometria no infravermelho próximo.** 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941** – Madeira – determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.
- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a *Eucalyptus* breeding program. **Annals of Forest Science**, Lês Ulis, v.59, p.479-490, Jul. 2002.
- 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, 2007.
- BARTHUS, R. C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análises de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho e Raman.** 1999. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- BELINI, U. L. et al. Near infrared spectroscopy for estimating sugarcane bagasse content in médium density fiberboard. **BioResources**, Raleigh, v. 6, n. 2, p. 1816-1829, 2011.
- BOTREL, M. C. G. et al. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 391-398, Jan. 2007.
- BRERETON, R.G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant.** Chichester: J. Wiley, 2003, 489 p.
- BRERETON, R.G.; LLOYD, G. R. Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 28, p. 213-225, Mar. 2014.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**. Piracicaba, v. 2, nº 5, p. 1-25, Mar. 1981.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3ª edição. Boca Raton: CRC, 2008. 808 p.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp.* por espectroscopia óptica**. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

DAVIES, A. M. C.; GIANGIACOMO, R. **Near Infrared Spectroscopy**. In: Proceedings Of The 9th International Conference. Nir Publications, Chichester, Uk, 2000. 936 p.

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

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: UFLA, 2008. 662 p.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.5, p.724-731, Jan. 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Florestry**: florestry production and trade. Rome, 2014. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/F/FO/E>>. Acesso em: 08 dez. 2015.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

FUJIMOTO, T. et al. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 16, n.6, p. 529–537, Jan. 2008.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2ª edição. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520p.

GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**. 2005. 106 p. Master em Sciences du Bois - ENGREF, Montpellier, 2005.

HEIN, P. R. G. **Avaliação e controle genético das propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75

p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HEIN, P. R. G. et al. Resonance and near infrared spectroscopy for evaluating dynamic wood properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v.18, n.6, p.443-454, 2010.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2016**. São Paulo, 2016. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acessado em: 15 fev. 2017.

KEMPEN, T. van; JACKSON, D. NIRS may provide rapid evaluation of amino acids. **Feedstuffs**, Minnetonka, v. 68, n. 50, p. 12-15, Dez. 1996.

LABBÉ, N.; HARPER, D.; RIALS, T. Chemical structure of wood charcoal by infrared spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 3492, Abr. 2006.

MARTENS, H. E.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1996. 155 p.

MARTENS, H. E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1989.

MATARELLI, F. A.; LOPES, L. E. F.; CASTRO, L. F. A. Siderurgia a carvão vegetal. In: _____. **Biomassa: energia nos trópicos em Minas Gerais**. Belo Horizonte: UFMG, 2001. p. 145-161.

MOITA NETO, J.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.4, 1998.

MONTEIRO, T. C. et al. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 381-390, Jul./Set. 2010.

MUNIZ, G. I. B. et al. Wood and charcoal identification of five species from the miscellaneous group known in Brazil as “Angelim” by Near-IR and wood anatomy. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 18, n. 3, p. 505–522, Jul. 2016.

NAES, T.; ISAKSSON, T. Different strategies for handling non-linearity problems in NIR calibration. **NIR News**, Chichester, v. 5, n. 1, p. 4-11, Jan. 1994.

NAES, T. et al. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification**. NIR Publication, Chichester, 2002, 344 p.

NEVES, T. A. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de Eucalyptus cultivados no sul de Minas Gerais. 2012. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

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, Nov. 2015.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, Set. 2010.

OLIVEIRA, F. C. C. et al. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 218-225, Mar./Abr. 2004.

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

PELÉZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; CORTEZ, L. B. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, Mai. 2008.

PIMENTA, A.S.; BARCELLOS, D.C. **Curso de atualização e carvão vegetal**. Viçosa, MG: Centro de Produções técnicas – CPT, 2000. 76 p.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 159-168, Jun. 2005.

RAMALHO, F. M. G. et al. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose. **Energy & Fuels**, Washington, v. 31, n. 2, p. 1593–1599, Jan. 2017.

REIS, A. A. et al. Efeito de local e espaçamento na qualidade do carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n.4, p. 497-505, Dez. 2012.

SANTIAGO, A. R.; ANDRADE, A. M. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 1, p. 1-7, 2005.

SCHIMLECK, L.R.; DORAN, J.C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, Abr. 2003.

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

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4ª edição. Saunders: College, 1992.

SO, C. L. et al. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: Biennial Southern Silvicultural Research Conference. 11, 2002, Asheville, **Proceedings...** Asheville, NC: USDA, Forest Service, 2002. p. 176-180.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

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

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de Jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

TSUCHIKAWA, S. A review of recent near infrared research for wood and paper. **Applied Spectroscopy Review**, London, v. 42, n.1, p. 42-71, Fev. 2007.

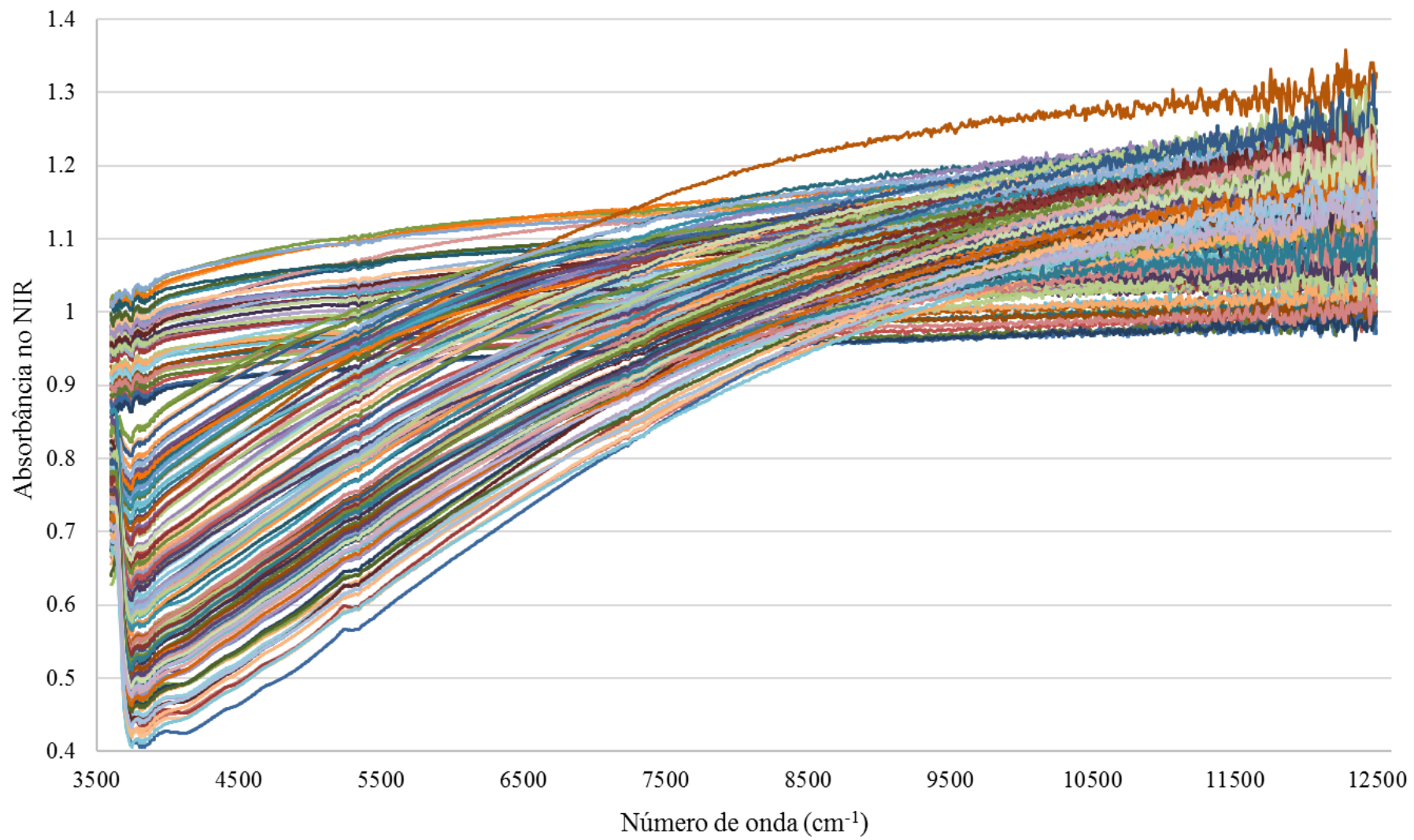
VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de eucalyptus**. 2008. 111p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

VIEIRA, R. da S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, Lavras, v. 19, p. 59-64, Jan./Mar. 2013.

WESTAD, F.; MARTENS, F. Variable selection in near infrared spectroscopy based on significance testing in partial least square regression. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 8, n. 1, p. 117-124, Jan. 2000.

WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. **Near-infrared technology**. 2ª edição. Saint Paul: American Association of Cereal Chemistry, 2001. 296 p.

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



ANEXO A – Todos espectros originais coletados do carvão vegetal