



ANNA CAROLINA PEREIRA REZENDE COSTA

**CLASSIFICAÇÃO DE CARVÃO COMERCIAL PARA USO
DOMÉSTICO POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG
2017**

ANNA CAROLINA PEREIRA REZENDE COSTA

**CLASSIFICAÇÃO DE CARVÃO COMERCIAL PARA USO DOMÉSTICO POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

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 Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Coorientadores

Dr. Paulo Fernando Trugilho

Dr. Tiago José Pires de Oliveira

**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, Anna Carolina Pereira Rezende.

Classificação de carvão comercial para uso doméstico por
espectroscopia no infravermelho próximo / Anna Carolina Pereira
Rezende Costa. - 2017.

61 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho, Tiago José Pires de
Oliveira.

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. Oliveira,
Tiago José Pires de. IV. Título.

ANNA CAROLINA PEREIRA REZENDE COSTA

**CLASSIFICAÇÃO DE CARVÃO COMERCIAL PARA USO DOMÉSTICO POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**CLASSIFICATION OF COMMERCIAL CHARCOAL FOR DOMESTIC USE BY
NEAR INFRARED SPECTROSCOPY**

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 Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de Setembro de 2017

Dra. Lívia Cássia Viana

UFT

Dra. Luana Elis de Ramos e Paula

UFLA

Dr. Cleiton Antônio Nunes

UFLA

Orientador

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Co-orientadores

Dr. Paulo Fernando Trugilho

Dr. Tiago José Pires de Oliveira

**LAVRAS – MG
2017**

*A todos que de alguma forma contribuíram para que eu
pudesse chegar até aqui, e não foram poucos, não
cheguei sozinha...*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir estar aqui e me acompanhar em todas as caminhadas diárias, em todas as dores e alegrias e me dar forças para não desistir.

Aos meus avós José Maria e Dulce por serem tão essenciais em minha vida e não medirem esforços para nada, por serem o elo mais forte em nossa família e por não perderem a serenidade nem nos momentos mais difíceis da vida. Vocês são meus maiores exemplos de força, fé e amor.

Ao meu pai, que mesmo com todas as dificuldades e distância sempre fez o possível para me ajudar a chegar até aqui. A minha mãe por ter me apresentado os livros e ter me incentivado a estudar desde criança sem desistir de mim.

A minha irmã Verônica, por ter chegado depois de tanto tempo em minha vida e ser capaz de transformá-la, me fazendo descobrir um novo amor e uma nova responsabilidade também. Aos meus tios, ao meu primo, a minha madrinha e todos familiares que sempre estiveram presentes comigo.

A todos meus amigos desses longos e maravilhosos anos de Lavras, obrigada por serem tão especiais e por terem me dado tanto amor e dividido comigo os melhores momentos da minha vida, vocês se tornaram inesquecíveis.

Ao Filipe por todo amor, companheirismo, paciência, por sua serenidade nos meus momentos mais difíceis e por me dar calma quando eu mais preciso. Seu apoio sempre foi fundamental.

A todo pessoal da CTM, em especial a minha turma de mestrado que sempre estive unida, esse tempo de convivência foi muito bom, levarei vocês para sempre comigo.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade concedida. À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os professores do PPGCTM, em especial ao Professor Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein por toda ajuda, orientação, paciência e atenção que sempre teve com seus orientados, obrigada pela confiança e sem você nada disso seria possível.

Aos membros da banca de defesa por todas as colaborações.

A todos que sempre torceram por mim e me acompanharam em alguma etapa da vida, sou sempre muito grata.

Muito Obrigada!

RESUMO

O carvão vegetal de uso doméstico apresenta grande variação em termos de qualidade porque na maioria dos fornos o processo de carbonização é de difícil controle e muitas vezes matéria-prima inadequada é utilizada, gerando um produto com qualidade heterogênea e duvidosa. O estado de São Paulo no ano de 2003 criou o *Selo Premium* para certificar os carvões comercializados no estado e atribuiu valores mínimos de referência pra tal certificação. Tendo em vista a necessidade de métodos rápidos e confiáveis para classificar o carvão de uso doméstico uma alternativa é a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Assim, o objetivo deste estudo foi aplicar a espectroscopia no NIR associada à estatística multivariada para classificar em categorias e estimar a qualidade do carvão vegetal comercial de uso doméstico. Para realizar o estudo, 76 amostras de carvão de nove fornecedores foram selecionadas para a aquisição dos espectros no NIR na face transversal (TV) e superfície rolante (SR) usando a esfera de integração e fibra ótica a partir do carvão lixado e não lixado e para caracterização química por método tradicional da Análise Química Imediata (AQI). A análise de variância foi aplicada nos resultados da AQI para atribuir classes de qualidade para o carvão em função do teor de carbono fixo (TCF). Análise de Componentes Principais (PCA) foi feita a partir dos espectros dos carvões para verificar se é possível agrupar amostras com características químicas semelhantes. Posteriormente, Análise Discriminante baseada em Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) foi feita para classificar os carvões de acordo com seus fornecedores e prever sua qualidade por meio do TCF. Os corpos de prova de carvões analisados apresentaram, em média, umidade de 5,53%, teor de material volátil (TMV) de 23,84% e TCF de 76,14%. A PCA feita a partir dos espectros dos carvões brutos e lixados não foi capaz de distinguir grupos nesse conjunto de dados indicando a heterogeneidade das amostras. A PLS-DA resultou em alta porcentagem de corretas classificações tanto para fornecedores quanto para as classes de qualidade. A partir dos espectros obtidos pela esfera de integração, o modelo gerado para classificar por fornecedor acertou 95,45% para sinais obtidos na SR e 100% na face TV. Nos espectros via fibra ótica, o modelo acertou 96,05% para SR e 97,37% para TV do carvão lixado. Para qualidade do carvão utilizando a fibra ótica os modelos acertaram 98,68% e 100% para SR e TV, respectivamente. Na validação independente o modelo para SR foi o melhor, classificando corretamente 78,95% das amostras na validação externa. Foi possível concluir que o NIR associada à estatística multivariada apresentou potencial para ser uma técnica eficiente e rápida para classificação do carvão. Nenhum dos fornecedores analisados está dentro dos valores mínimos de referência do *Selo Premium*. A PCA não foi eficiente para explorar os dados desse conjunto de corpos de prova e a PLS-DA resultou em modelos confiáveis e que podem ser aplicados em outras amostras desconhecidas de carvão.

Palavras-chave: NIR. Carvão vegetal. Controle de qualidade. Análise multivariada. Teor de carbono fixo.

ABSTRACT

Charcoal for domestic use presents great variation in quality because in most furnaces the carbonization process is difficult to control and often inadequate raw material is used, generating a product with heterogeneous and dubious quality. The state of São Paulo created the Premium Seal in 2003 to certify the charcoal marketed in the state and assigned minimum reference values for such certification. Given the need for fast and reliable methods to classify charcoal for domestic use an alternative is near infrared (NIR) spectroscopy. Thus, the aim of this study was to apply NIR spectroscopy coupled with multivariate statistics in order to classify into categories and estimate the quality of commercial vegetable charcoal for domestic use. 76 charcoal samples from nine suppliers were selected for NIR spectra acquisition on the transverse face (TV) and rolling surface (SR) using the integration sphere and optical fiber from raw (untreated) and sanded charcoal and for chemical characterization by method of the Immediate Chemical Analysis (AQI). Analysis of variance was performed in the results of the AQI to assign quality classes to the coal as a function of the fixed carbon content (TCF). Principal Component Analysis (PCA) was done from the spectra of the charcoals to verify if it is possible to group samples with similar chemical characteristics. Subsequently, Discriminant Analysis based on Partial Least Squares (PLS-DA) was carried out to classify the charcoals according to their suppliers and to predict their quality through the TCF. The charcoal specimens had an average moisture content of 5.53%, volatile material content (TMV) of 23.84% and TCF of 76.14%. The PCA made from the spectra of the raw and sanded charcoals was not able to distinguish groups in this data set indicating the heterogeneity of the samples. PLS-DA resulted in a high percentage of correct classifications for both suppliers and quality classes. From the spectra obtained by the integrating sphere, the model generated to classify by supplier yielded 95.45% for SR signals and 100% on TV surface. From the spectra via fiber optics, the model hit 96.05% for SR and 97.37% for TV of sanded charcoal. For the quality of the charcoal using the optical fiber probe the models correctly classified 98.68% and 100% for SR and TV, respectively. For the independent validation the SR model was the best one, which correctly classified 78.95% of the samples of the external set. It was possible to conclude that the NIR associated to the multivariate statistics presented potential to be an efficient and rapid technique to classify charcoal. None of the suppliers analyzed is within the minimum reference values of the *Premium Seal*. The PCA was not efficient to exploit the data of this specimens set and the PLS-DA resulted in reliable models and that can be applied in unknown samples of charcoal.

Keywords: NIR. Vegetable charcoal. Quality control. Multivariate analysis. Fixed carbon content.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Países com maior produção de carvão do mundo.....	15
Figura 2 -	Gráfico com a distribuição das áreas plantadas por segmento no Brasil.....	15
Figura 3 -	Espectro eletromagnético.....	20
Figura 4 -	Espectro médio da madeira e carvão.....	22
Figura 5 -	Distribuição das amostras de calibração de <i>Tabebuia serratifolia</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	24
Figura 6 -	Gráfico bidimensional dos scores da PC1 e PC2 da análise dos componentes principais da primeira derivada dos espectros das amostras de carvão produzido em forno laboratorial e industrial.....	25
Figura 7 -	PCA dos espectros de madeira com segunda derivada.....	26
Figura 8 -	PCA dos espectros de carvão com segunda derivada.....	26
Figura 9 -	Gráfico dos escores da PCA de madeira e carvão vegetal de “angelim” com segunda derivada.....	27
Figura 10 -	Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.....	28
Figura 11 -	Em (A) moinho utilizado para moer o carvão. (B): Carvão moído que ficou retido na peneira de 60 mesh. Em (C) balança analítica com precisão de 0,0001g utilizada para pesar as amostras. (D): Mufla utilizada para determinação do teor de matérias voláteis e em (E): Mufla usada para determinar teor de cinzas.....	30
Figura 12 -	(A): Escolha dos corpos de provas, (B): separação e identificação dos carvões em sacos plásticos e (C): aclimatização dos mesmos em sala com controle de umidade 65% e temperatura 20°C.....	31
Figura 13 -	Superfície rolante (SR) e superfície transversal (TV) do carvão.....	31
Figura 14 -	Carvão lixado com lixa nº 120 (A). Aquisição espectral feita no carvão lixado usando fibra ótica (B).....	32
Figura 15 -	Espectrômetro Bruker (A) com destaque para vias de aquisição: esfera de integração (B) e fibra ótica (C).....	32
Figura 16 -	Média dos espectros de reflexão difusa obtidos na esfera de integração a partir dos fornecedores: (A): nas superfície rolante SR e (B): face transversal TV do carvão lixado.....	39

Figura 17 -	Média dos espectros de reflexão difusa obtidos na fibra ótica a partir dos fornecedores nas superfícies rolante e face transversal do carvão bruto e lixado.....	40
Figura 18 -	Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos na esfera de integração na face transversal e superfície rolante.....	43
Figura 19 -	Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos na fibra ótica nas faces transversal e superfície rolante do carvão bruto e lixado.....	44
Gráfico 1 -	Box Plot do Teor de Carbono Fixo por fornecedor.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Procedência dos carvões comerciais.....	29
Tabela 2-	Valores médios do teor de materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (TCF) e umidade dos nove fornecedores analisados.....	34
Tabela 3 -	Estatística descritiva do teor de materiais voláteis (TMV) para cada um dos nove fornecedores analisados.....	34
Tabela 4 -	Estatística descritiva do teor de carbono fixo (TCF) para cada um dos nove fornecedores analisados.....	34
Tabela 5 -	Estatística descritiva da umidade para cada um dos nove fornecedores analisados.....	35
Tabela 6 -	Valores médios de TMV, TCF e umidade.....	35
Tabela 7 -	Teste Tukey do Teor de Carbono Fixo para os nove fornecedores avaliados com nível de significância de 5% com N=6.....	37
Tabela 8 -	Divisão dos fornecedores por classe de qualidade de acordo com o TCF.....	37
Tabela 9 -	Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV utilizando 6, 8, 10 e 12 VL a partir da esfera de integração.....	46
Tabela 10 -	Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso da esfera de integração.....	46
Tabela 11 -	Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal com uso da esfera de integração.....	47
Tabela 12 -	Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV do carvão bruto e lixado utilizando 6, 8, 10 e 12 VL a partir da fibra ótica.....	47
Tabela 13 -	Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso da fibra ótica.....	48
Tabela 14 -	Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal com uso da fibra ótica.....	48
Tabela 15 -	Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV do	

	carvão bruto e lixado utilizando, 8, 10 e 12 VL a partir da fibra ótica.....	49
Tabela 16 -	Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso de fibra ótica.....	50
Tabela 17 -	Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante do carvão lixado com uso da fibra ótica.....	50
Tabela 18 -	Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal do carvão lixado com uso da fibra ótica.....	51
Tabela 19 -	Validação independente dos grupos teste para SR, SRL, TV e TVL utilizando 12 variáveis latentes.....	52
Tabela 20 -	Predição das amostras de grupo teste por estimativa de qualidade da SR usando fibra ótica das análises corretas.....	52
Tabela 21 -	Predição das amostras de grupo teste por estimativa de qualidade da SR usando fibra ótica das análises corretas com erros aceitáveis.....	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos específicos.....	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3. Importância e uso do carvão vegetal	14
3.2 Controle de qualidade do carvão	16
3.3 Características do carvão de uso doméstico.....	17
3.4 Métodos para caracterização do carvão vegetal.....	19
3.5 Uso da espectroscopia no infravermelho próximo.....	19
3.5.1 Princípios e métodos de utilização do NIR.....	20
3.5.2 Usos do NIR para avaliação de carvão vegetal	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 Coleção de Carvões comerciais	29
4.2 Caracterização do carvão	29
4.3 Preparo dos corpos de prova e Aquisição espectral	30
4.3.1 Escolha dos Corpos de Prova	30
4.3.2 Aquisição espectral.....	31
4.4 Análise estatística.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Dados de Referência	34
5.2 Análise espectral	38
5.3 Análise de componentes principais (PCA)	42
5.4 Análise Discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA).....	45
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é, desde o século XIX, o maior produtor mundial de carvão vegetal e a produção brasileira no ano de 2015 foi de 6,19 milhões de toneladas (FAO, 2016). Segundo a Associação Mineira de Silvicultura (2012) a média do consumo brasileiro na forma de carvão para churrasco foi de 1,3% no ano da pesquisa. Considerando essa média nas produções atuais, tem-se que mais de 80 mil toneladas desse carvão são consumidas pelos brasileiros por ano.

Nacionalmente, grande parte do carvão produzido para consumo doméstico é feito por pequenos produtores, de forma rudimentar, usando pouca tecnologia e com matéria-prima inadequada, gerando carvão com qualidade duvidosa que não passa por nenhuma caracterização antes de ser comercializado nos municípios brasileiros. Para ser considerado de boa qualidade para consumo doméstico o carvão vegetal deve possuir menor umidade, teor de materiais voláteis e cinzas e maior densidade, teor de carbono fixo e poder calorífico.

O estado de São Paulo criou no ano de 2003 o *Selo Premium*, visando determinar o padrão de qualidade do carvão vegetal comercializado para fins domésticos no estado. O selo tem como objetivo padronizar características de qualidade a partir de limites mínimos de referência de parâmetros como teor de carbono fixo, material volátil e cinzas, práticas de processamento e faixa de tolerância para tamanho das peças de carvão embalado (SÃO PAULO, 2003). Uma vez que o carvão vegetal para uso doméstico é um combustível muito utilizado em comércios para fogões e churrasqueiras e em residências, seria interessante que outros estados fizessem como o estado de São Paulo e criassem um selo para certificar o carvão vegetal de uso doméstico garantindo aos consumidores a padronização e qualidade dos mesmos.

Trabalhos realizados por Rosa et al. (2012) e Brand et al. (2015) demonstraram que a qualidade do carvão comercializado em alguns municípios dos estados do Espírito Santo e Santa Catarina, respectivamente, não apresentavam qualidade satisfatória para consumo. Os autores realizaram suas pesquisas utilizando métodos convencionais e já bastante consolidados nos laboratórios de pesquisa no país, que, no entanto são por vezes onerosos e muito demorados. Uma alternativa a essa metodologia é o uso de métodos não-destrutivos, como a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

Na literatura alguns trabalhos avaliaram o potencial do uso da técnica da espectroscopia no NIR para discriminação de carvão vegetal oriundos de diferentes espécies, bem como carbonizados a diferentes temperaturas e concluíram que o NIR é uma técnica rápida e eficiente (DAVRIEUX et al., 2010; NISGOSKI et al., 2015; RAMALHO et al., 2016).

Embora muitos trabalhos tenham sido feitos até o momento utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo como ferramenta de análise do carvão vegetal, há uma lacuna entre a técnica NIR e o carvão para uso doméstico. Trabalhos feitos para esse tipo de carvão utilizam métodos mais demorados e caros, sendo inviáveis dependendo da situação. É necessário mais estudos para avaliar a técnica NIR no uso de carvão de uso doméstico com o intuito de facilitar sua caracterização já que grande parte de sua produção não garante ao consumidor condições mínimas de qualidade.

O desenvolvimento de métodos para classificar o carvão comercial de uso doméstico usando a espectroscopia no infravermelho próximo é importante no auxílio ao controle de qualidade dos carvões comercializados de maneira mais rápida e eficiente. A criação de tal metodologia apresenta importância na criação de protocolos com parâmetros mínimos exigidos ao carvão de uso doméstico, servindo de base para certificação dos mesmos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver modelos para classificar os carvões vegetais de uso doméstico de acordo com seus fornecedores e com o teor de carbono fixo por meio da espectroscopia no infravermelho próximo associado à estatística multivariada.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo foram

- a) Avaliar o desempenho de modelos multivariados desenvolvidos a partir de espectros obtidos na superfície do carvão bruto e lixado;
- b) Avaliar o desempenho das vias de aquisição dos espectros: fibra ótica e esfera de integração;
- c) Comparar os valores obtidos através da Análise química imediata com os valores de referência do *Selo Premium* e;
- d) Desenvolver modelos para classificar os carvões e validá-los em lotes externos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3. Importância e uso do carvão vegetal

Tradicionalmente chamada de lenha no campo energético, a madeira sempre ofereceu contribuição para o desenvolvimento da humanidade, tendo sido a primeira fonte de energia usada pelos povos antigos, inicialmente era empregada para aquecimento e cocção de alimentos (BRITO, 2007).

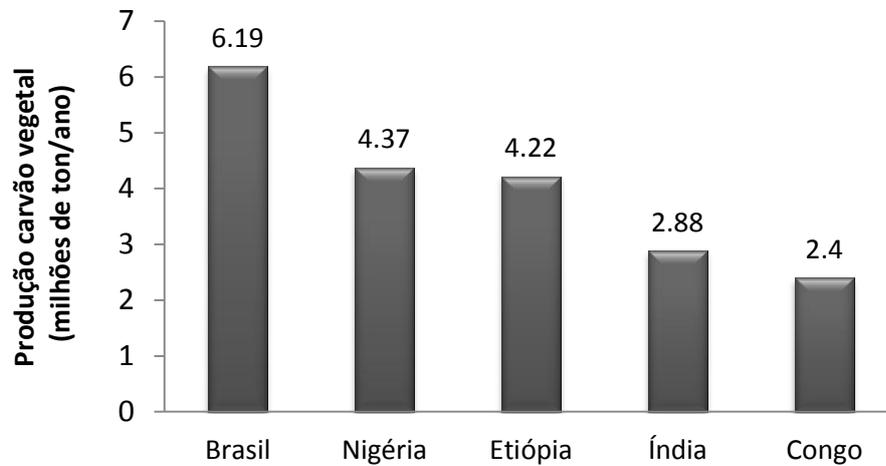
Na era primitiva, para iluminar as cavernas ou aquecer-se, o homem utilizava pedaços de madeira e possivelmente percebeu, tempos depois, que o uso desse material queimado, de aspecto escuro e friável, não produzia chama e nem tanta fumaça. Diferente daquele gerado pela queima direta da madeira, podendo ainda ser controlado, marcando a descoberta do carvão vegetal e seu uso como combustível (JUVILLAR, 1980).

O crescimento populacional e o avanço tecnológico aliados à crise dos combustíveis fósseis aumentaram a pressão sobre a flora nativa em diferentes partes do mundo nos últimos anos, incluindo o Brasil, nas mais variadas formas, com destaque para a produção de lenha e de carvão vegetal (OLIVEIRA et al., 2006).

No contexto mundial, o uso da madeira para energia se evidencia nos países em desenvolvimento, sendo de vital importância em tais regiões no suprimento de energia primária, especialmente no uso doméstico e industrial. Nos países desenvolvidos a madeira também possui seu papel como fonte de energia; especialmente por ser uma forma de geração de energia ambientalmente mais sustentável, o que a potencializa como alternativa aos combustíveis fósseis, conduzindo o seu uso à redução das emissões de gases do efeito estufa (BRITO, 2007). Segundo o mesmo autor, a produção de carvão vegetal se destaca no consumo energético da madeira em decorrência da demanda existente pelo produto junto ao setor siderúrgico.

O Brasil é atualmente o maior produtor e consumidor de carvão vegetal no mundo (FAO, 2016) e sua produção é quase totalmente destinada ao mercado interno (FIGURA 1).

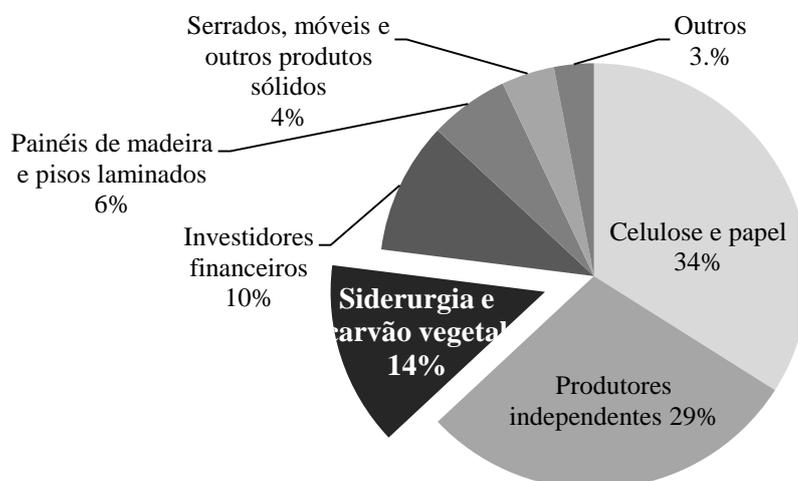
Figura 1- Países com maior produção de carvão do mundo



Fonte: FAO (2016)

Segundo dados da Indústria Brasileira De Árvores (IBÁ), o setor brasileiro de árvores plantadas para fins industriais totalizou uma área de 7,84 milhões de hectares no ano de 2016 (IBÁ 2017), aumento de 0,5% em relação a 2015. Cerca de 72,7% desse total está ocupado por plantios de eucalipto, que se encontram localizados principalmente nos estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%). Desse total de árvores plantadas no Brasil, (Figura 2), 34% pertencem a empresas do segmento de celulose e papel, e os segmentos de siderurgia e carvão vegetal ocupam a terceira posição em composição da área de árvores plantadas com 14%.

Figura 2 – Gráfico com a distribuição das áreas plantadas por segmento no Brasil



Fonte: IBÁ (2017)

A oferta interna de energia advinda da lenha e carvão vegetal manteve-se estagnada no ano de 2015 em relação ao ano anterior, representando 8,2% do total das fontes de energia nacional. Seu consumo final apresentou uma queda de 0,1% no ano de 2015 em relação a 2014 (EPE, 2016), o que pode ser explicado pela condição financeira do país nesse período. A economia brasileira viveu um período difícil marcado pela recessão do Produto Interno Bruto (PIB), avanço do processo inflacionário e queda nas exportações do minério de ferro, produzido através da queima do carvão em siderúrgicas, para China, principal destino do minério produzido no Brasil.

Em 2016 o consumo de carvão vegetal no Brasil alcançou 4,5 milhões de toneladas, queda de 2,2% em relação ao ano anterior, sendo 84% desse total oriundos de madeira de floresta plantada (IBÁ 2017).

3.2 Controle de qualidade do carvão

Sendo a madeira a matéria-prima usada para produção de carvão, é importante conhecê-la em detalhes, uma vez que suas características variam entre espécies, entre indivíduos da mesma espécie, dentro da árvore e conforme sua idade. Assim, o carvão produzido terá variação de acordo com a qualidade da matéria-prima utilizada (PIMENTA et al., 2008).

A qualidade da madeira, assim como o controle do processo de carbonização, são fatores importantes para uma eficiente produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade. Características como a densidade básica, poder calorífico e constituição química estão entre os principais critérios de seleção da madeira para essa finalidade. Quando submetida à ação do calor, em elevadas temperaturas, a madeira sofre processo de transformação, no qual todos os seus componentes são modificados (GOMES; OLIVEIRA, 1982).

Quando destinadas à produção de carvão vegetal as árvores devem apresentar elevado incremento anual, além de madeira de elevada densidade básica e poder calorífico, baixo teor de minerais e alto teor de lignina, o que contribuirá para garantir alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade do carvão vegetal (TRUGILHO et al., 2001; NEVES et al., 2011). Alguns estudos têm demonstrado correlações positivas entre o teor de lignina e o teor de carbono fixo do carvão (WENZL, 1970; BRITO E BARRICHELO, 1977; VITAL et al., 1994).

A temperatura final de carbonização, a taxa de aquecimento, a pressão e a dimensão da peça de madeira a ser carbonizada afetam o rendimento e a qualidade do carvão produzido

(ASSIS et al., 2016). Quanto maior a temperatura final de carbonização, maior o teor de carbono fixo e menor o rendimento gravimétrico em carvão e teor de materiais voláteis (TRUGILHO et al., 2001). Segundo Andrade (1993) o rendimento em carbono fixo envolve características de produtividade e de qualidade relacionadas ao carvão vegetal.

Combustíveis com maior teor em carbono fixo queimam mais lentamente, isso implica um maior tempo de residência nos aparelhos de queima comparativamente aos materiais que apresentam menor teor de carbono fixo (VALE et. Al, 2011). Outro aspecto importante sobre o carbono fixo no carvão vegetal é seu efeito de otimização no processo produtivo de ferro gusa, quanto maior o teor de carbono fixo presente no carvão maior será a quantidade em massa desse composto no interior do alto forno siderúrgico, melhorando a utilização de seu espaço interno durante a termorredução (ROCHA; KLITZKE, 1998).

Quanto mais denso o carvão, maior é a quantidade de energia por unidade de volume, assim, melhor será o aproveitamento do espaço do reator. Madeiras de menores dimensões, em condição de carbonização igual e utilizando a mesma espécie, produzem carvões mais duros e mais densos, porque tem menos tendência a estourar durante a carbonização e as túnicas produzidas pela contração são menos numerosas (VALE et al., 2001).

A obtenção do carvão de boa qualidade é de extrema importância para fornecer ao consumidor segurança em sua utilização, principalmente quando consumido em residências (BRAND et al., 2015).

3.3 Características do carvão de uso doméstico

Para ser considerado de boa qualidade para consumo doméstico, o carvão vegetal deve possuir maior densidade aparente, menor umidade, menor teor de materiais voláteis, menor teor de cinzas, maior teor de carbono fixo e maior poder calorífico (RIBEIRO, 2006).

A qualidade do carvão vegetal para consumo doméstico é de difícil mensuração e causa insegurança, pois o controle da carbonização é difícil na maioria dos fornos, produzindo um material heterogêneo, diferindo principalmente em densidade, umidade, composição química, friabilidade, resistência mecânica, reatividade e higroscopicidade (COUTINHO; FERRAZ, 1988). Além disso, a madeira utilizada no processo de carbonização comumente apresenta alguns fatores de heterogeneidade, como: espécie, dimensões, idade, umidade e densidade, contribuindo para sua carbonização desigual e redução na qualidade do carvão.

Não existe no Brasil uma legislação estabelecida para determinar a qualidade do carvão vegetal. O Código Florestal Brasileiro (2012) aborda de forma abrangente e superficial

a questão do controle e comercialização desse subproduto florestal, e não traz em nenhum artigo, decreto ou norma a questão da produção de carvão vegetal para fins industriais e consumo doméstico com qualidade satisfatória mínima. Não há regulamentação quanto a parâmetros a serem seguidos com a finalidade de se assegurar a qualidade do produto a ser comercializado para uso doméstico.

Nacionalmente, a fabricação do carvão vegetal destinado para uso doméstico é realizado por pequenos produtores, que utilizam fornos mais simples e rudimentares, tecnologia ultrapassada de produção e matéria-prima (madeira) não selecionada para essa finalidade, o que gera grandes perdas de biomassa e carvão vegetal de qualidade duvidosa.

Visando determinar o padrão de qualidade do carvão vegetal, o estado de São Paulo criou em 2003 o “*Selo Premium*”, promulgado pela Resolução nº10 SAA, de 11 de julho de 2003. Esse selo é atribuído para carvões oriundos de floresta plantada, submetida ao processo de carbonização em fornos construídos para essa finalidade. Com a implantação do selo de qualidade para o carvão vegetal, os consumidores de São Paulo passam a ter a garantia da qualidade final do produto consumido no estado (SÃO PAULO, 2003).

O selo tem como objetivo padronizar características de qualidade como teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, práticas de processamento e faixa de tolerância para tamanho das peças de carvão embalado. Define Carvão Vegetal Premium aquele com aspecto de cor negra brilhante, não apresentando pedaços de madeira semicarbonizada e de preferência isento de pó. A análise química deve apresentar-se dentro de limites de referência: teor de carbono fixo acima de 75,0%, teor de materiais voláteis abaixo de 23,5%, cinzas abaixo de 1,5% e umidade abaixo de 5,0%.

Uma vez que o carvão vegetal para uso doméstico é um combustível muito utilizado em residências e comércios para fogões, lareiras, churrasqueiras e outros, seria interessante que estados brasileiros fizessem assim como o estado de São Paulo, e criassem um selo de qualidade garantindo a padronização e qualidade na produção do carvão comercializado e segurança aos consumidores.

Rosa et al. (2012) analisaram algumas características do carvão vegetal para consumo doméstico comercializado em três municípios do Espírito Santo, tais como densidade relativa aparente, umidade, teor de materiais voláteis, teor de cinzas, teor de carbono fixo, poder calorífico superior e análise elementar. Ao compararem seus resultados com os parâmetros exigidos pelo Selo Premium do Estado de São Paulo, os autores verificaram que algumas amostras não apresentaram qualidade satisfatória para consumo e não atendiam às especificações do *Selo Premium* em razão da alta umidade.

Brand et al. (2015) averiguaram a qualidade do carvão vegetal para consumo doméstico na região serrana sul de Santa Catarina. As propriedades analisadas foram densidade relativa aparente, umidade, poder calorífico, teor de carbono fixo, de materiais voláteis e cinzas. Os autores concluíram que a qualidade dos carvões comercializados na região não possui padronização das embalagens e são de baixa qualidade.

3.4 Métodos para caracterização do carvão vegetal

A caracterização de carvões pode ser feita por métodos destrutivos ou não-destrutivos. As avaliações destrutivas são os principais métodos utilizados para o conhecimento das propriedades químicas, físicas e mecânicas da madeira. A obtenção dos resultados a partir dessa metodologia é por vezes onerosa e consome muito tempo em função da necessidade de confecção dos corpos-de-prova.

As normas que estabelecem os procedimentos para caracterização do carvão podem ser adaptadas e existem várias delas na literatura, como as brasileiras: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e as normas americanas: American Society for Testing and Materials (ASTM), que são as mais utilizadas. Isso faz com que ocorra discrepância entre ensaios, principalmente quando feitos por diferentes instituições ou equipamentos, gerando inconsistência nos resultados, além de ser um método oneroso e demorado.

Na caracterização tradicional das propriedades física, mecânica e energética do carvão vegetal deve-se seguir normas técnicas já conhecidas. A análise química imediata (AQI), que determina umidade, teor de materiais voláteis, de cinzas e por diferença, o de carbono fixo, pode ser obtida pela NBR 8112 da ABNT (1986).

3.5 Uso da espectroscopia no infravermelho próximo

A região do infravermelho próximo foi descoberta em 1800 pelo inglês Frederick William Hershel. Sabia-se que os espectros no infravermelho armazenavam uma gama de informações sobre a amostra e, portanto, possuíam elevado potencial para serem utilizados em diversos tipos de análises químicas e físicas (PASQUINI, 2003).

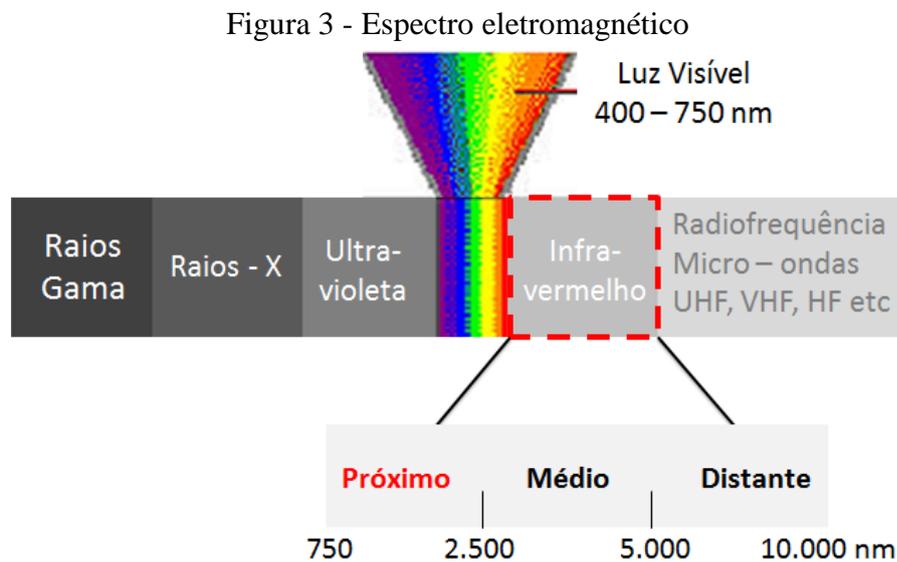
Na década de 60 um grupo de pesquisadores ganhou destaque devido à importância de seus trabalhos utilizando a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) na determinação de umidade de produtos agrícolas (BOKOBZA, 1998). No Brasil, as primeiras pesquisas para aplicação da espectroscopia no NIR ocorreram em 1991 na área agrícola e

posteriormente a técnica se tornou um importante e rápido método de classificação das propriedades da madeira (TSUCHIKAWA e KOBORI, 2015).

A espectroscopia estuda a interação de moléculas ou partículas com radiações eletromagnéticas. Tal radiação consiste na transmissão de energia na forma de ondas, contendo um componente elétrico e outro magnético. O espectro NIR origina-se da energia de radiação transferida à energia mecânica associada aos movimentos dos átomos que são mantidos juntos numa molécula por ligações químicas (PASQUINI, 2003).

3.5.1 Princípios e métodos de utilização do NIR

A região do infravermelho próximo (NIR) abrange uma faixa de comprimento de onda que está compreendida entre 750nm a 2.500nm (Figura 3) (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985). Segundo Burns e Ciurczak (2009), no infravermelho próximo as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas são responsáveis pela absorção nesta região.



Fonte: Do autor (2017)

A espectroscopia no infravermelho tem a finalidade de determinar os grupos funcionais da amostra a ser utilizada. Cada grupo absorve uma frequência característica e a partir disso cria um gráfico com essas informações sobre a intensidade de radiação versus frequência (NAES et al., 2002).

O equipamento NIR emite uma radiação sobre o material e os sensores captam variações nas vibrações moleculares de seus constituintes químicos. Os compostos contidos

no material absorvem, refletem e transmitem de forma peculiar a radiação que lhes são incididas (HEIN, 2008). No entanto essa interação só ocorre se houver ressonância entre a onda eletromagnética e o campo elétrico que é gerado pela oscilação química (PASQUINI, 2003).

Entre as diversas vantagens o método se destaca por ser rápido (SO et al., 2004), não destrutivo, exige mínima preparação da amostra, pode ser aplicado em qualquer material contendo as ligações moleculares C-H, N-H, S-H ou O-H e a amostra ainda pode ser reutilizada em outros processos (PASQUINI, 2003).

O método é considerado rápido porque em apenas poucos segundos é possível obter os resultados. Essa vantagem viabiliza o uso da técnica em linhas de produção contribuindo para a criação de sistemas de controle *inline* (BURNS e CIURCZAK, 2008). A técnica é considerada não destrutiva, pois a análise não altera a amostra, podendo ser posteriormente reutilizada. E ainda, dependendo da aplicação a técnica não exige o preparo da amostra.

Atualmente tem sido possível a construção de equipamentos portáteis permitindo ampliar ainda mais as aplicações da espectrofotometria NIR, ideais para análises de campo (DAVIES; GIANGIACOMO, 2009).

No entanto, algumas desvantagens como valor do equipamento, interferência de fatores externos como temperatura e umidade são fatores que podem interferir na análise (HEIN et al., 2010). Há também limitação em relação a precisão de uma medida espectroscópica, que está associada a incerteza ou ruído nos instrumentos utilizados (OLIVEIRA et al., 2004). A precisão dos equipamentos a serem utilizados na obtenção das análises de referências, assim como os conhecimentos e habilidades do técnico que executa a análises são componentes que influenciarão diretamente o sucesso da calibração NIR (ANDRADE, 2009).

Outra desvantagem do método é a dependência de métodos convencionais para a realização da calibração, necessitando dessa forma de um tempo maior para a realização das análises, até que seja desenvolvido o modelo. A calibração utiliza dados laboratoriais de métodos convencionais que são correlacionados com os dados espectrais do material (BUNING-PAFAUE, 2003). O método também pode demonstrar sensibilidade quanto á granulometria, umidade e heterogeneidade causando alterações nos resultados das amostras. No entanto, quando se realiza a aplicação de tratamento ao dado espectral estes problemas podem ser corrigidos (HEIN, LIMA e CHAIX, 2009).

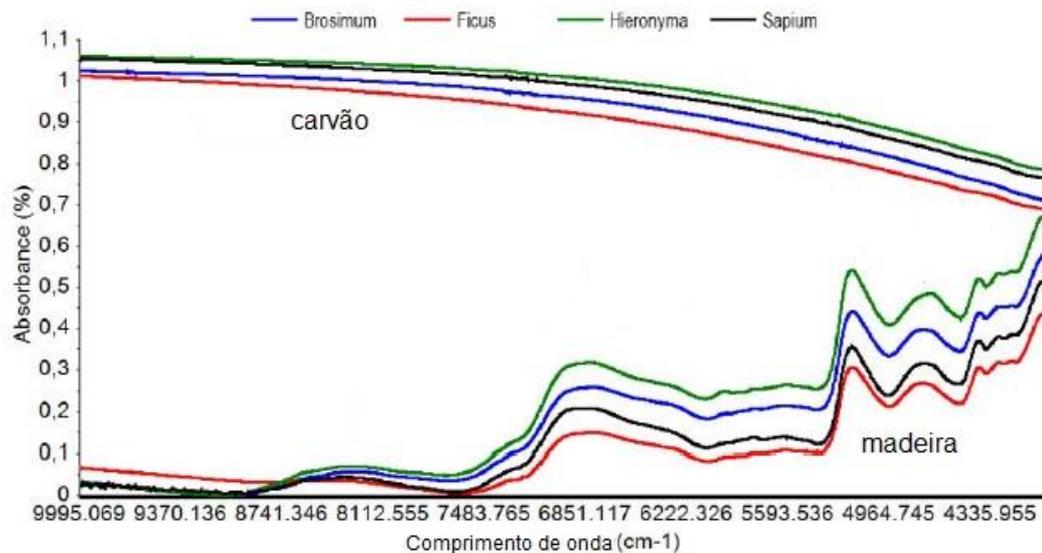
O NIR pode ser usado para mensurar propriedades de vários materiais orgânicos como de produtos agrícolas, alimentos, polímeros, têxteis, fármacos, petroquímicos entre outros

(TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015). Segundo Tsuchikawa e Schwanninger (2013) a técnica de espectroscopia no NIR tem ganhado cada vez mais aplicações nos diversos ramos da ciência.

3.5.2 Usos do NIR para avaliação de carvão vegetal

Segundo resultados da literatura utilizando o NIR, alguns autores constataram que os espectros obtidos de amostras de madeira apresentam bandas que são características do material lignocelulósico, enquanto que os espectros obtidos de amostras de carvão mostram pequena absorção na região do infravermelho próximo (BARCELLOS, 2007; DAVRIEUX et al., 2010; NISGOSKI et al., 2015). A Figura 4 apresenta espectros de madeira e de carvão vegetal obtidos no trabalho de Nisgoski et al. (2015).

Figura 4 – Espectro médio da madeira e carvão



Fonte: Nisgoski et al. (2015)

As informações dos comprimentos de onda presentes no gráfico estão correlacionadas com a presença de polissacarídeos, lipídeos e proteínas, que estão relacionados com a estrutura celular. No espectro da madeira é possível identificar a presença de muitos picos de absorção que permitem atribuições aos polímeros que a constitui. No entanto, nos espectros de carvão há menor, ou nenhum, número desses picos, o que reflete a degradação que os polímeros sofrem durante o processo de carbonização (NISGOSKI et al., 2015).

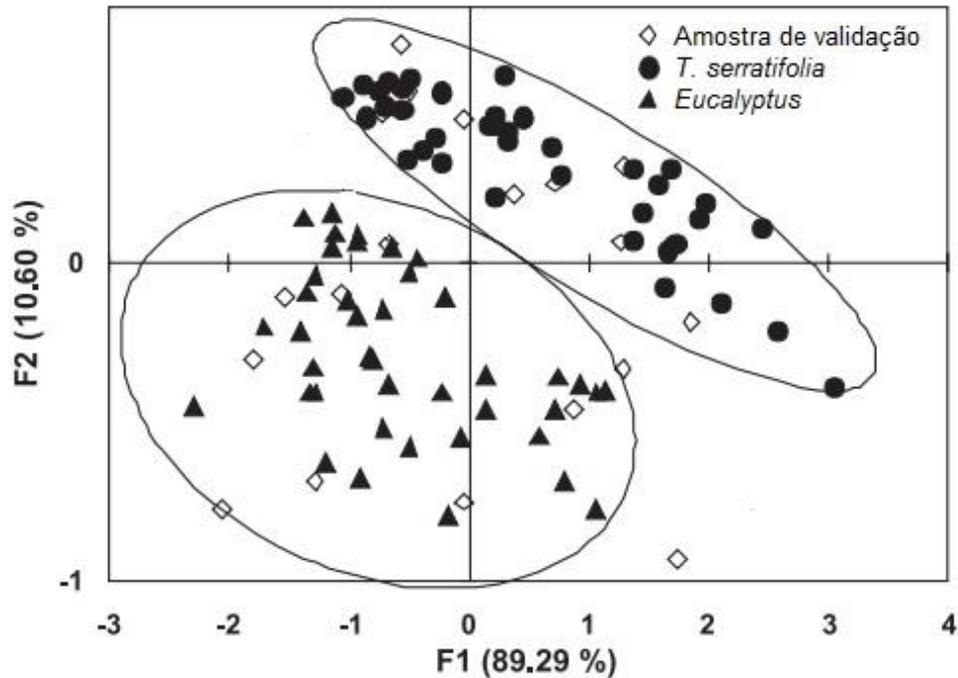
Labbé et al. (2006) investigaram o efeito da temperatura na estrutura do carvão vegetal e na composição química para quatro espécies arbóreas de clima temperado usadas na indústria durante a filtração e maturação da produção de uísque usando a espectroscopia do infravermelho médio (MIR) associada a análise multivariada. Com o uso da espectroscopia no MIR foi possível distinguir diferenças entre espécies de madeira e os tratamentos térmicos, revelando que as características do carvão dependem não apenas das espécies de madeira utilizada, mas também da temperatura de carbonização. Os autores concluíram que essa é uma excelente técnica para controle de qualidade de carvão vegetal em ambas as aplicações para filtração e maturação de uísque.

Barcellos (2007) em seu trabalho avaliou o uso da espectroscopia no infravermelho próximo na determinação das propriedades do carvão vegetal e concluiu que é possível prever os teores de carbono fixo, material volátil e poder calorífico do carvão usando essa técnica e que a faixa do infravermelho próximo que resultou em melhores coeficientes de correlação para todas as propriedades foi aquela compreendida entre 1900-2000 nm.

Reeves et al. (2007) investigaram o efeito da carbonização em espectros de infravermelho próximo em quatro materiais susceptíveis de estarem presentes em incêndios florestais: celulose, lignina, casca e madeira de *Pinus* em diferentes períodos de tempo e temperatura. Os resultados mostraram que alterações espectrais variam com o material, a temperatura e a duração da carbonização. As alterações na constituição dos materiais em questão, como a perda de grupos OH, são a base para mudanças espectrais e os espectros no NIR resultantes da carbonização pareceram ser únicos para cada material.

Davrieux et al. (2010) verificaram a viabilidade do uso da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e na região do infravermelho médio (MIR) para discriminação de carvões vegetais derivados de ipê (*Tabebuia serratifolia*) e eucaliptos (*Eucalyptus grandis*) cuja origem é de floresta nativa e plantada, respectivamente. Os resultados obtidos permitiram a discriminação do carvão vegetal para as duas espécies utilizadas, como pode ser observado na (Figura 5), sendo que as amostras de carvão foram tratadas a uma mesma temperatura

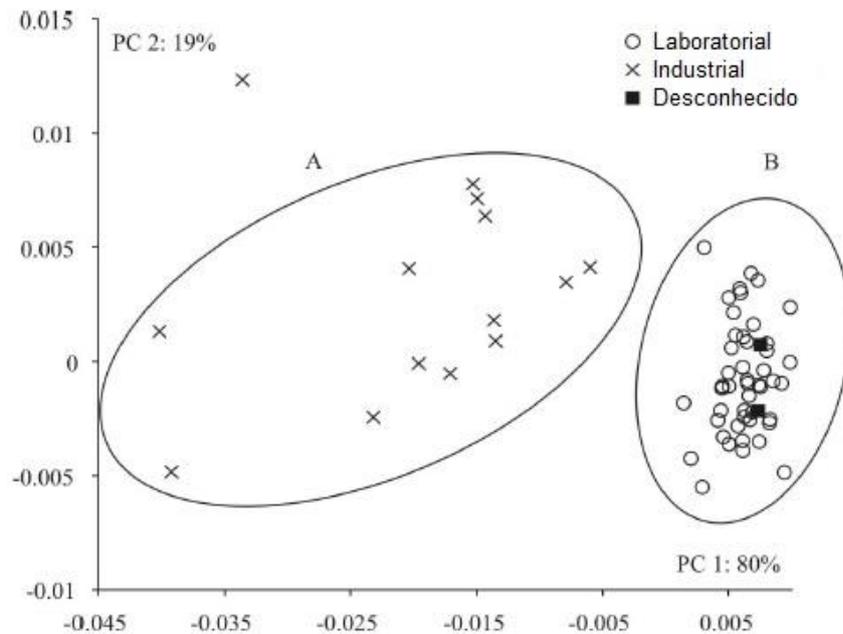
Figura 5 - Distribuição das amostras de calibração de *Tabebuia serratifolia* e *Eucalyptus grandis*.



Fonte: Davrieux et al. (2010)

Monteiro et al. (2010) utilizaram sete espécies de *Eucalyptus* e vinte espécies nativas do cerrado de Minas Gerais para avaliar a habilidade da espectroscopia no infravermelho próximo, em conjunto com Análise de Componente Principal (PCA), na discriminação dos processos de carbonização e a identificação de madeiras usadas nesse processo. Foram avaliados três diferentes processos de carbonização: desconhecido, forno industrial e laboratorial. Os espectros obtidos no NIR foram submetidos à PCA, no entanto não indicaram nenhum agrupamento capaz de diferenciar os carvões de madeira nativa dos carvões de *Eucalyptus*. Quando os dados foram tratados com a primeira derivada foi possível distinguir os carvões obtidos nos diferentes processos de carbonização (FIGURA 6).

Figura 6 - Gráfico bidimensional dos scores da PC1 e PC2 da análise dos componentes principais da primeira derivada dos espectros das amostras de carvão produzido em forno laboratorial e industrial.

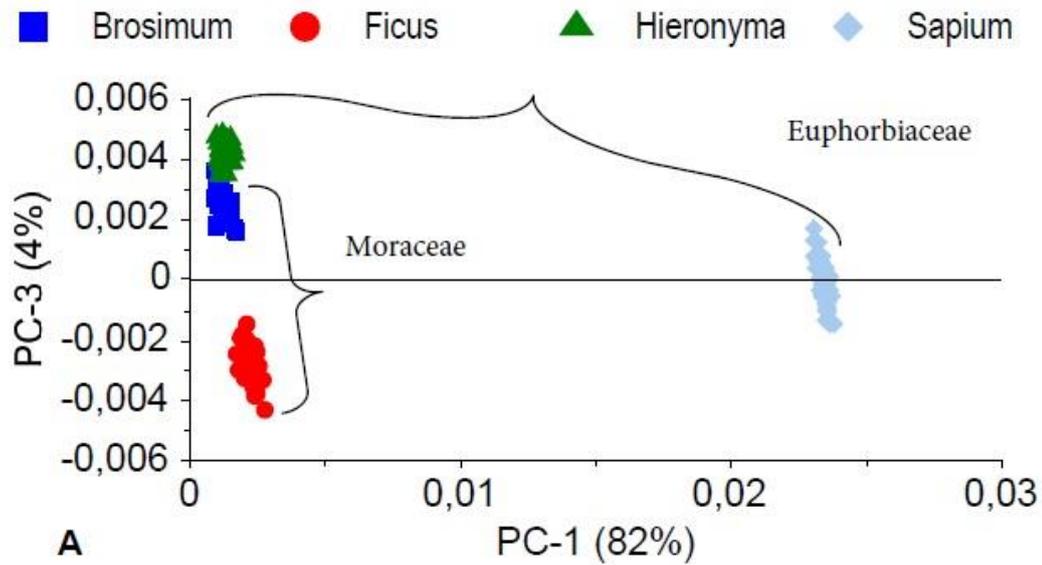


Fonte: Monteiro et al. (2010)

Andrade et al. (2012) estimaram o teor de material volátil, de carbono fixo e o rendimento gravimétrico de carvão vegetal oriundo de madeira de *Eucalyptus* utilizando modelos PLS-R baseados na espectroscopia no NIR. Os modelos construídos podem ser úteis para o monitoramento da qualidade do carvão vegetal nas indústrias. Muñiz et al. (2013) caracterizaram quatro espécies de madeira e o carvão produzido a partir delas através do NIR e concluíram que a técnica foi eficiente na discriminação das quatro espécies estudadas.

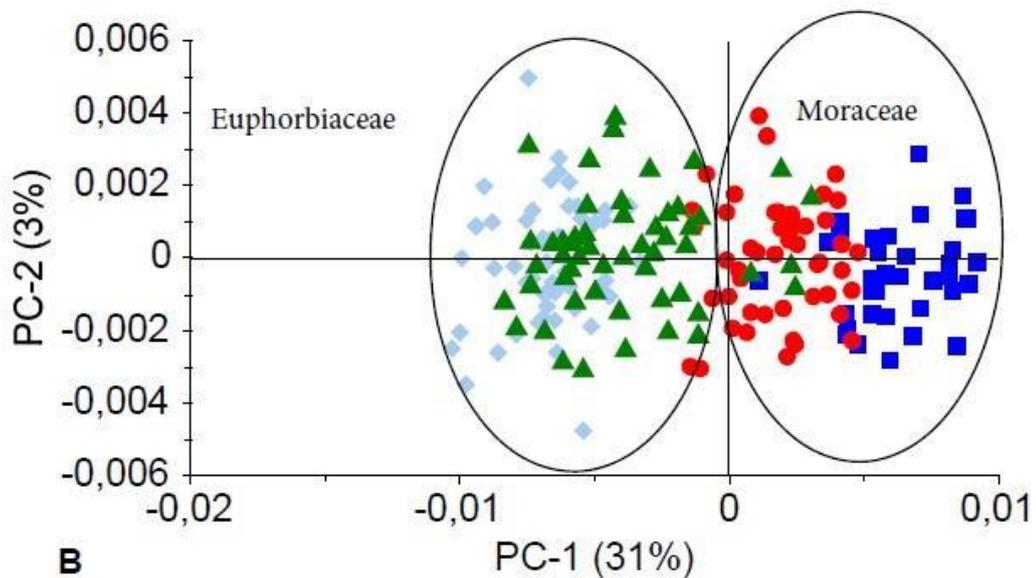
Estudos feitos por Nisgoski et al. (2015) testaram o potencial do NIR aliado à PCA para discriminação de madeiras e carvões de *Brosimum acutifolium* (amapá doce) e *Ficus citrifolia* (figueira), pertencentes a família Moraceae, de *Hieronyma laxiflora* (Vermelhinho) e *Sapium glandulosum* (cascudo leiteiro), pertencentes a família Euphorbiaceae. Com o tratamento da segunda derivada foi possível distinguir cada uma das quatro espécies analisadas para madeira (Figura 7), no entanto, com os espectros de carvão foi possível distinguir as amostras apenas entre famílias (FIGURA 8).

Figura 7 - PCA dos espectros de madeira com segunda derivada.



Fonte: Nisgoskiet al. (2015)

Figura 8 - PCA dos espectros de carvão com segunda derivada.

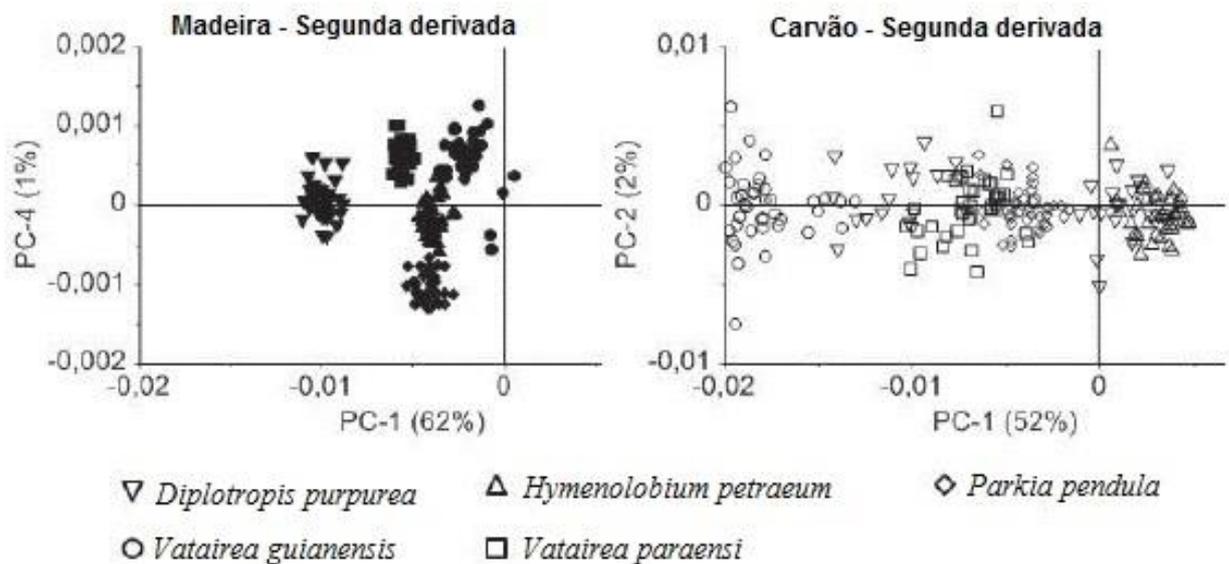


Fonte: Nisgoski et al. (2015)

Muñiz et al. (2016) utilizaram a técnica no NIR para discriminar madeira e carvão vegetal de diferentes espécies comercializadas como “angelim” no Brasil, com amostras carbonizadas à temperatura final de 450°C. Os resultados foram influenciados pelas características das amostras (seção de corte e irregularidades superficiais), pelo processo de carbonização, pelo pré-tratamento aplicado, pelo método de classificação e pela região espectral analisada. A seção transversal foi a que apresentou maior erro de classificação. Para

o carvão vegetal a melhor discriminação do “angelim” foi observada na PCA após tratamento com a segunda derivada, (Figura 9). Bandas com influência de água devem ser eliminadas e a região entre 4000-5000 cm^{-1} a 5500-6200 cm^{-1} foi mais eficiente para discriminação das espécies. Segundo os autores para uma análise rápida de controle florestal ou detecção de comércio ilegal, os espectros coletados de madeira e carvão podem ser usados para distinguir espécies vendidas como “angelim”.

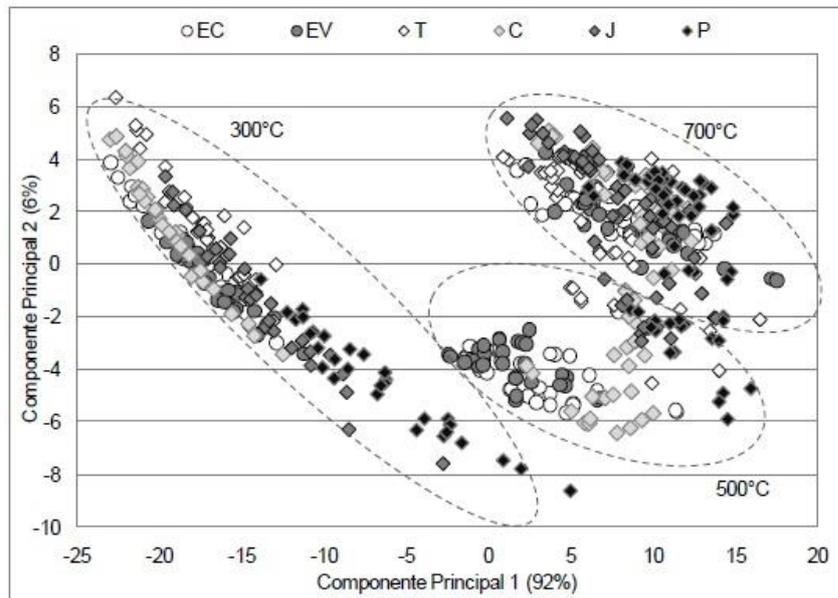
Figura 9 - Gráfico dos escores da PCA de madeira e carvão vegetal de “angelim” com segunda derivada.



Fonte: Muñiz et al. (2016)

Ramalho et al. (2017) avaliaram o potencial do NIRS, associado a estatística multivariada, para diferenciar carvões produzidos a partir de madeira de floresta plantada e nativa. As madeiras foram carbonizadas nas temperaturas finais de 300, 500 e 700°C. Através da PCA não foi possível diferenciar os carvões de madeira nativa dos de madeira plantada. No entanto, foi possível a separação em grupos de acordo com a temperatura em que foram carbonizadas (Figura 10). E quando analisados separadamente por temperatura final de carbonização sua distinção entre nativa e plantada foi possível.

Figura 10 - Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.



Fonte: Ramalho et al. (2017).

4.MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleção de Carvões comerciais

As amostras de carvão vegetal para uso doméstico utilizadas nesse trabalho foram provenientes de diversos fornecedores que vendem seus produtos no comércio de três estados brasileiros: Santa Catarina, São Paulo e Minas Gerais. Sendo que o carvão proveniente de Santa Catarina usa como matéria-prima a espécie Acácia e todos os demais usam Eucalipto.

O carvão proveniente da cidade de Florianópolis (Santa Catarina) foi nomeado de “carvão 1” e é comercializado em sacos de 4 kg. Os carvões da cidade de Ubatuba, estado de São Paulo, são os carvões “2” e “3”, vendidos em sacos de 2,5 e 2 kg, respectivamente. Os demais carvões são do comércio de Lavras e região, estado de Minas Gerais, sendo eles: Carvão “4” (saco de 3kg), “5” (saco de 3 kg), “6” (saco de 3 kg), “8” (saco de 3kg) e “9” (saco de 2,5 kg). O carvão “7”, também da região de Lavras, é de fornecedor desconhecido, comercializado sem procedência e não apresenta embalagem definida (TABELA 1).

Tabela 1 – Procedência dos carvões comerciais

Procedência	Carvão	Kg (saco)
Florianópolis	1	4
Litoral de São Paulo	2	2,5
	3	2
	4	3
Lavras	5	3
	6	3
	7	-
	8	3
	9	2,5

Fonte: Do autor (2017)

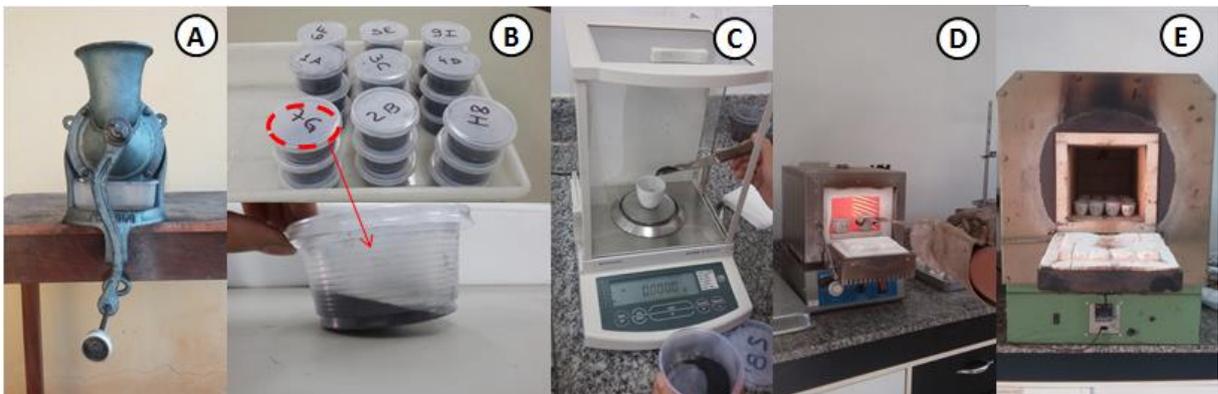
4.2 Caracterização do carvão

A caracterização tradicional do carvão foi feita no Laboratório Multiusuários de Biomateriais (DCF), na Universidade Federal de Lavras (UFLA). As análises foram feitas para obtenção de parâmetros químicos e de qualidade dos carvões.

Para determinação da umidade, dos teores de materiais voláteis, cinzas e, por diferença o teor de carbono fixo, foi realizada a análise química imediata nas amostras de carvão conforme procedimento estabelecido na norma NBR 8112 (ABNT, 1983).

As análises foram feitas em triplicata com repetição. Para cada fornecedor foram feitas seis análises, totalizando 54 (FIGURA 15). O software *Past* foi utilizado para análises estatísticas.

Figura 11 – Em (A) moinho utilizado para moer o carvão. (B): Carvão moído que ficou retido na peneira de 60 mesh. Em (C) balança analítica com precisão de 0,0001g utilizada para pesar as amostras. (D): Mufla utilizada para determinação do teor de matérias voláteis e em (E): Mufla usada para determinar teor de cinzas.



Fonte: Do autor (2017)

4.3 Preparo dos corpos de prova e Aquisição espectral

Antes da realização da aquisição espectral dos carvões vegetais, estes passaram por um processo de preparação para posterior análise.

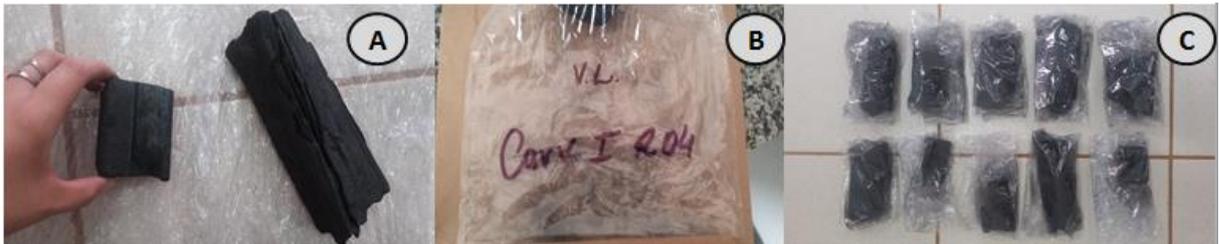
4.3.1 Escolha dos Corpos de Prova

A escolha dos corpos de prova dentro das embalagens de carvão, e dentro do saco plástico para àquele carvão sem marca foi feita de forma aleatória, simulando uma situação real, caso fosse necessário à fiscalização por órgãos especializados. No entanto, as peças muito pequenas e quebradiças foram descartadas.

Foram selecionadas 10 amostras de cada produtor, com exceção dos carvões “3” e “7” que foram apenas 3, por escassez do material, totalizando 76 amostras. Após selecionadas as amostras, estas ficaram mantidas em sacos plásticos devidamente identificadas e climatizadas

em sala com controle aproximado de temperatura 20°C e umidade relativa 65% até a coleta dos espectros no NIR (FIGURA 11).

Figura 12 – (A): Escolha dos corpos de provas, (B): separação e identificação dos carvões em sacos plásticos e (C): aclimatização dos mesmos em sala com controle de umidade (65%) e temperatura (20°C).

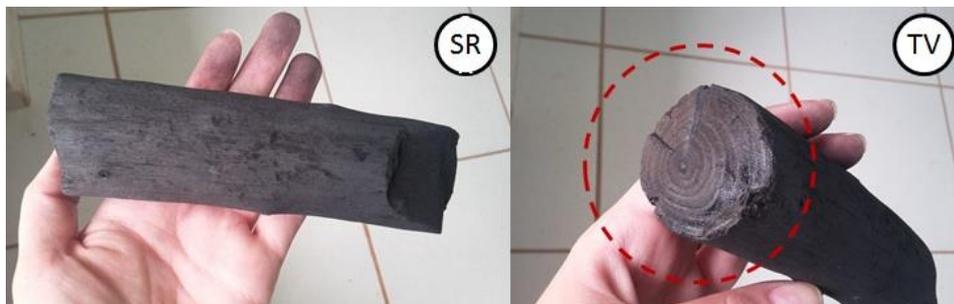


Fonte: Do autor (2017)

4.3.2 Aquisição espectral

Na primeira fase foram obtidos dois espectros da superfície rolante do carvão, que posteriormente foi feita a média dos mesmos, e um espectro da superfície transversal, ambos do carvão bruto, assim como foram retirados das embalagens (FIGURA 12).

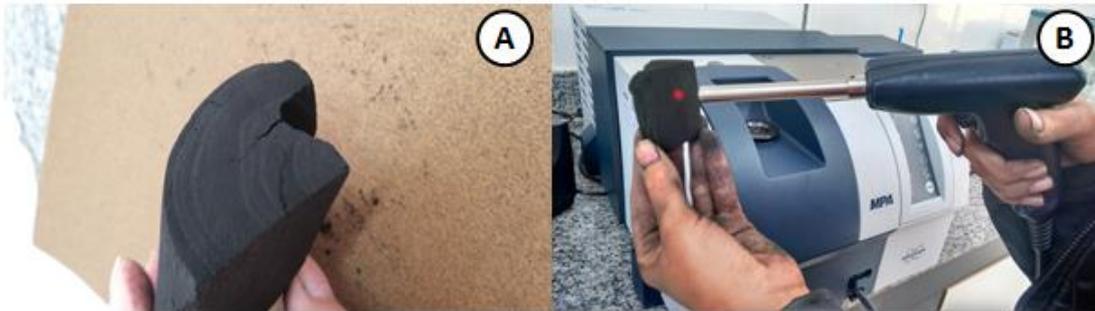
Figura 13 – Superfície rolante (SR) e superfície transversal (TV) do carvão.



Fonte: Do autor (2017)

Em seguida as mesmas amostras foram lixadas em sua superfície rolante e na face transversal por lixa nº 120, posteriormente foram feitas novas aquisições espectrais das superfícies lixadas usando a esfera de integração e fibra ótica (FIGURA 13).

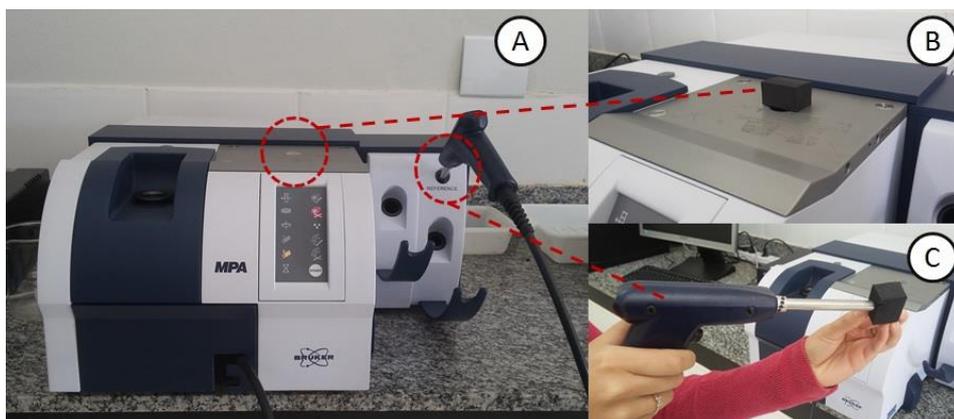
Figura 14 - Carvão lixado com lixa nº 120 (A). Aquisição espectral feita no carvão lixado usando fibra ótica (B).



Fonte: Do autor (2017)

O equipamento utilizado para coleta dos espectros no infravermelho próximo é da marca Bruker (OptikGmbH, Ettlingen, Germany), modelo MPA em conjunto a um programa computacional Opus versão 5.5, que é um espectrômetro baseado em transformada de *Fourier* equipado com esfera de integração e fibra ótica (FIGURA 14). A aquisição espectral foi efetuada por meio da fibra ótica na gama de 12.500 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1} com resolução espectral de 8 cm^{-1} para os carvões na forma bruta e lixados e da esfera de integração na gama de 12.500 a 4.000 cm^{-1} com resolução espectral de 8 cm^{-1} apenas para os carvões lixados. Posteriormente foi feito a seleção espectral na faixa de 9.000 a 4.000 cm^{-1} para todos os espectros.

Figura 15 - Espectrômetro Bruker (A) com destaque para vias de aquisição: esfera de integração (B) e fibra ótica (C).



Fonte: Do autor (2017)

4.4 Análise estatística

O software *Past* foi utilizado para análise estatística descritiva dos principais parâmetros avaliados na AQI. Foi feito um teste de médias, Tukey, e com base nos resultados as amostras foram agrupadas em diferentes classes de acordo com o teor de carbono fixo.

O software utilizado para análise multivariada dos dados foi o *Chemoface, versão 1.61* (NUNES et al., 2012). Foi aplicado um tratamento matemático da primeira derivada nos espectros com intuito de diminuir os ruídos e melhorar o sinal. Análise de componentes principais (Principal Component Analysis – PCA) foi feita com objetivo de agrupar amostras de forma exploratória e avaliar a dependência dos dados. A PCA foi feita para esfera de integração apenas para o carvão lixado na superfície rolante e na face transversal e para a fibra ótica também em ambas as faces para o carvão bruto e lixado.

Em seguida análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foi feita para classificar e separar por fornecedores e por teor de carbono fixo os carvões analisados. 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 número e porcentagem de acertos e através de representação gráfica.

As calibrações dos modelos foram validadas pelo método da validação externa. A validação independente foi baseada em dois conjuntos de dados, utilizando 75% das amostras para o lote calibração e 25% para o lote de validação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados de Referência

A estatística descritiva dos principais parâmetros encontrados na análise química imediata (AQI) para todos os fornecedores está descrita na Tabela 2. Os valores descritivos para cada fornecedor de acordo com o TMV, TCF e Umidade estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 2 - Valores médios do teor de materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (TCF) e umidade dos nove fornecedores analisados.

Parâmetro	N	Mínimo	Máximo	Média	Erro padrão	Desvio padrão
TMV (%)	54	14,07	62,32	23,84	1,24	9,11
TCF (%)		60,40	85,56	76,14	0,99	7,34
Umidade (%)		4,37	10,55	5,54	0,12	0,86

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 3 - Estatística descritiva do teor de materiais voláteis (TMV) para cada um dos nove fornecedores analisados.

Parâmetros estatísticos	Fornecedores								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Média	27,1	14,9	15,4	17,7	20,1	20,0	38,9	32,2	28,4
Erro padrão	0,4	0,2	0,23	0,31	0,71	1,8	4,71	3,13	1,06
Desvio padrão	0,99	0,5	0,56	0,75	1,73	4,41	11,53	7,68	2,59
Mínimo	26,2	14,1	15,0	16,6	16,8	14,6	32,2	20,8	24,5
Máximo	29,0	15,2	16,3	18,6	21,6	24,9	62,3	39,5	31,1

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 4 - Estatística descritiva do teor de carbono fixo (TCF) para cada um dos nove fornecedores analisados.

Parâmetros estatísticos	Fornecedores								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Média	72,42	84,78	84,03	81,5	77,1	79,75	66,71	67,56	71,4
Erro padrão	0,39	0,24	0,25	0,28	2,1	1,76	1,01	3,11	0,96
Desvio padrão	1,0	0,6	0,6	0,7	5,1	4,3	2,5	7,6	2,4
Mínimo	70,5	84,3	83,0	80,8	66,7	75,5	64,3	60,4	68,6
Máximo	73,3	85,5	84,5	82,6	80,0	85,1	71,2	78,9	74,9

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 5 - Estatística descritiva da umidade para cada um dos nove fornecedores analisados.

Parâmetros estatísticos	Fornecedores								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Média	5,52	5,92	5,62	5,27	5,37	5,01	7,0	5,3	4,83
Erro padrão	0,07	0,11	0,08	0,11	0,13	0,14	0,75	0,09	0,17
Desvio padrão	0,17	0,28	0,19	0,27	0,31	0,33	1,83	0,22	0,42
Mínimo	5,3	5,4	5,4	4,8	4,9	4,6	5,4	5,0	4,4
Máximo	5,7	6,2	5,8	5,6	5,8	5,5	10,5	5,6	5,6

Fonte: Do autor (2017)

O desvio padrão das médias encontrados foram muito elevados, principalmente para TMV que chegou a 11,53 para o fornecedor 7. A média dos parâmetros avaliados do fornecedor 7 foi também a que mais se distanciou da média encontrada para TMV, TCF e umidade de todos os fornecedores. A discrepância nos valores entre fornecedores indica uma elevada heterogeneidade dos dados, uma vez que os carvões são muito diferentes.

Para TMV foi encontrado valor mínimo de 14,1 para o fornecedor 2 e máximo de 62,3 para o fornecedor 7. Para TCF o valor mínimo encontrado foi de 60,4 para o fornecedor 7 e o máximo de 85,5 para o fornecedor 2. Para umidade o menor valor foi de 4,4 para o fornecedor 9 e o maior de 10,5 para o fornecedor 7.

A Tabela 6 traz os valores mínimos de referência exigidos pelo *Selo Premium* no estado de São Paulo como forma de comparação.

Tabela 6 - Valores médios de TMV, TCF e umidade do *Selo Premium*.

Fonte	Local	TMV	TCF	U(%)
<i>Selo Premium</i> (2003)	São Paulo	< 23,5	> 75,0	< 5,0

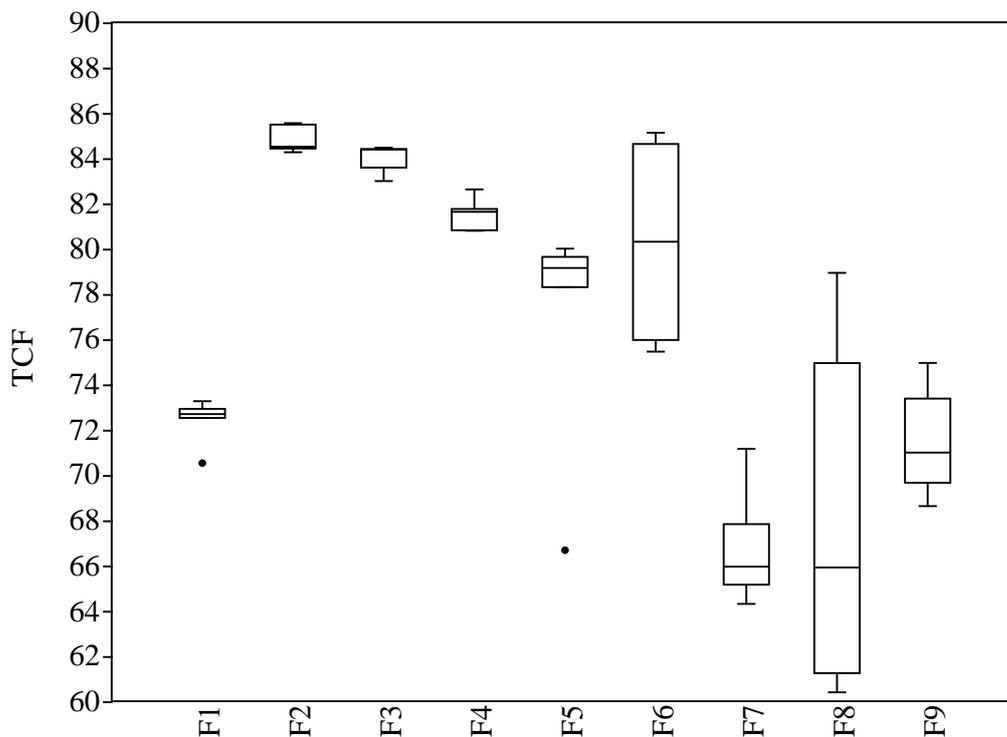
*TMV: Teor de material volátil. TCF: Teor de carbono fixo. U: umidade.

Fonte: Do autor (2017)

Ao avaliar a situação de cada fornecedor separadamente e comparar com os valores mínimos de referência do *Selo Premium*, para TCF e TMV os fornecedores 2, 3, 4, 5 e 6 apresentaram valores aceitáveis para certificação maior que 75,0 e menor que 23,5 respectivamente. Para umidade apenas o fornecedor 9 apresentou valor menor que 5%, todos os demais estão acima do mínimo permitido.

Devido a correlação positiva entre teor de carbono fixo do carvão e teor de lignina apresentadas em alguns trabalhos (WENZL, 1970; BRITO e BARRICHELO, 1977; VITAL et al., 1994) e o fato de que o rendimento em carbono fixo envolve características de produtividade e de qualidade relacionadas ao carvão vegetal (ANDRADE, 1993) o teor de carbono fixo foi utilizado como base para separação dos fornecedores a partir de seus respectivos teores (TCF). O Gráfico 1 traz informações da distribuição dos valores de TCF para cada fornecedor.

Gráfico 1 - Box Plot do Teor de Carbono Fixo por fornecedor



Fonte: Do autor (2017)

Observa-se uma variância muito grande dos valores para TCF nos fornecedores 6 e 8, principalmente. O teste Tukey feito a partir desses dados do TCF gerou a separação que pode ser observada na Tabela 7. Nota-se que houve a separação em quatro classes, no entanto os fornecedores 9, 1, 5, 6 e 4 ficaram simultaneamente em duas classes. Para evitar esse conflito foi criada uma quinta classe, dessa forma foi possível atribuir uma classe para cada fornecedor (TABELA 8).

Tabela 7 - Teste Tukey do Teor de Carbono Fixo para os nove fornecedores avaliados com nível de significância de 5% com N=6.

Fornecedor	Sublotes para alpha = 0,05			
	1	2	3	4
7	66,71			
8	67,55			
9	71,39	71,39		
1	72,42	72,42		
5		77,10	77,10	
6			79,75	79,75
4			81,50	81,50
3				84,03
2				84,77

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 8 - Classificação dos fornecedores por qualidade com base no TCF

Fornecedor	Classe de qualidade	Intervalo TCF
7	1	$1 < 71,39$
8		
1	2	$71,39 < 2 < 77,0$
9		
5	3	$77,0 < 3 < 79,7$
4	4	$79,7 < 4 < 84,0$
6		
2	5	$5 > 84,0$
3		

Fonte: Do autor (2017)

Essa divisão contempla cinco classes de acordo com os intervalos de TCF gerados a partir do teste Tukey, sendo que quanto maior a classe em que se encontra o fornecedor maior o TCF.

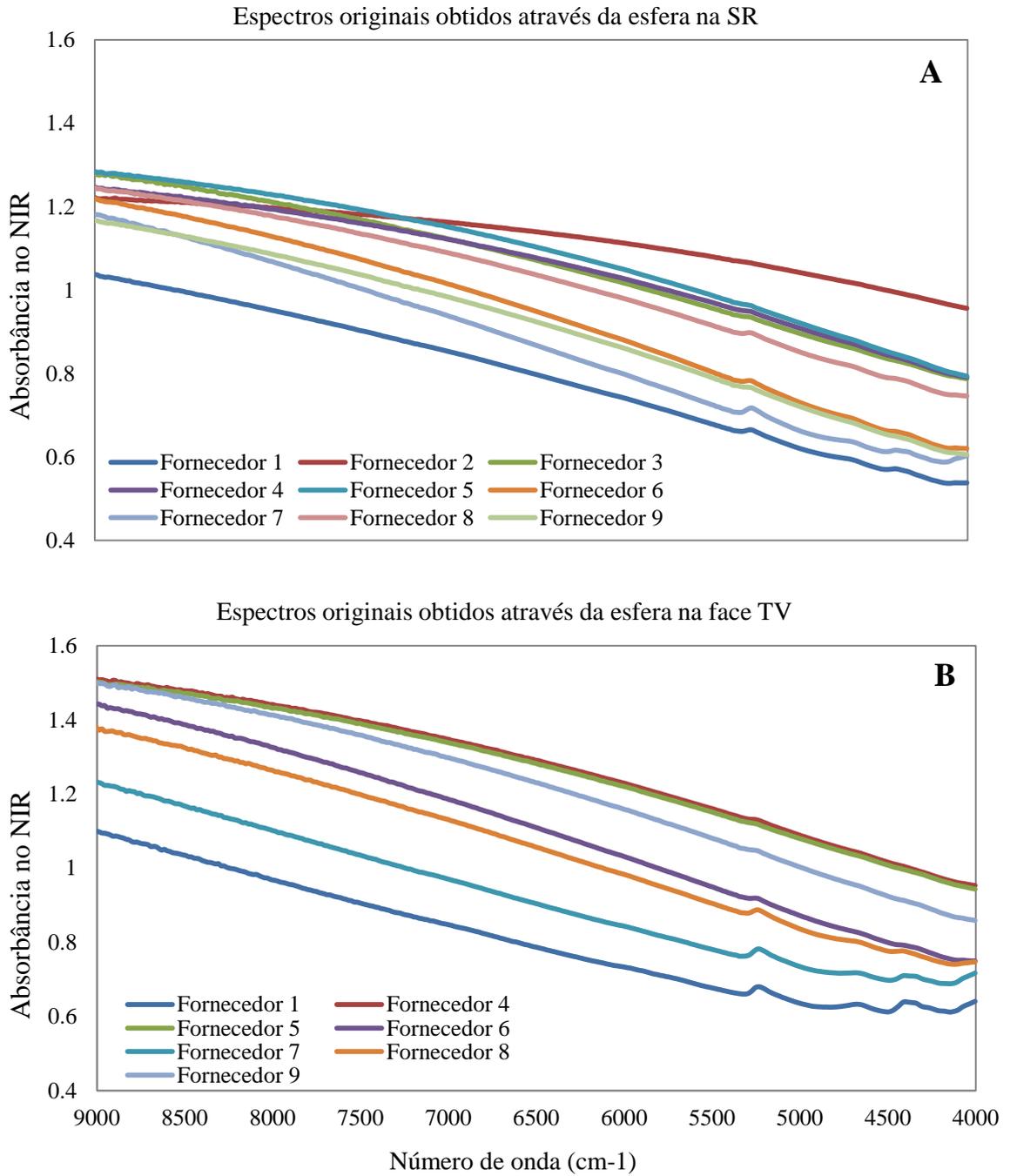
5.2 Análise espectral

Os espectros obtidos frequentemente sofrem algum tipo de imperfeição, causados pela diferença de caminho ótico da luz e diferenças entre os tamanhos de partículas de amostras de carvão (GIORDANENGO, 2005). Para minimizar tais problemas e diminuir os ruídos muitos autores aplicam um tratamento matemático com a primeira derivada. Contudo tal tratamento é bastante eficiente para espectros na madeira, no carvão o mesmo não se aplica. Ramalho (2017) ao aplicar a primeira derivada em seus dados observou que a distinção das amostras de carvão em determinadas temperaturas não foi possível na análise de componentes principais, além disso, a explicação da variabilidade dos dados analisados pela primeira e segunda componente principal foi reduzida. Nesse trabalho o tratamento matemático também não gerou melhora nos resultados, por isso foi descartado.

A faixa de comprimento de onda selecionada para análise foi de 4.000 a 9.000 cm^{-1} . Segundo Workman e Weywer (2007) a região compreendida nessa faixa escolhida é informativa e apresenta pouco ruído. Já a faixa espectral que se estende de 9.000 a 12.500 cm^{-1} apresenta bastante ruído e a absorção é de baixa intensidade, resultando em má qualidade das informações adquiridas, sendo por isso descartada.

Os espectros podem ser vistos nas Figuras 16 e 17. Os espectros obtidos através da esfera de integração compreendem os resultados apenas do carvão lixado, devido a superfície do carvão bruto ser muito irregular os mesmos não puderam ser adquiridos nessas condições por essa via de aquisição, uma vez que a difusão dos feixes de luz para fora da amostra poderia atrapalhar os resultados. A face transversal nessa via de aquisição apresenta resultados apenas de sete fornecedores como pode ser observado na Figura 16 imagem B, porque os fornecedores 2 e 3 apresentavam peças de carvão muito pequenas e o orifício dos feixes de luz era maior que o carvão, ocasionando uma dispersão da energia, comprometendo os resultados.

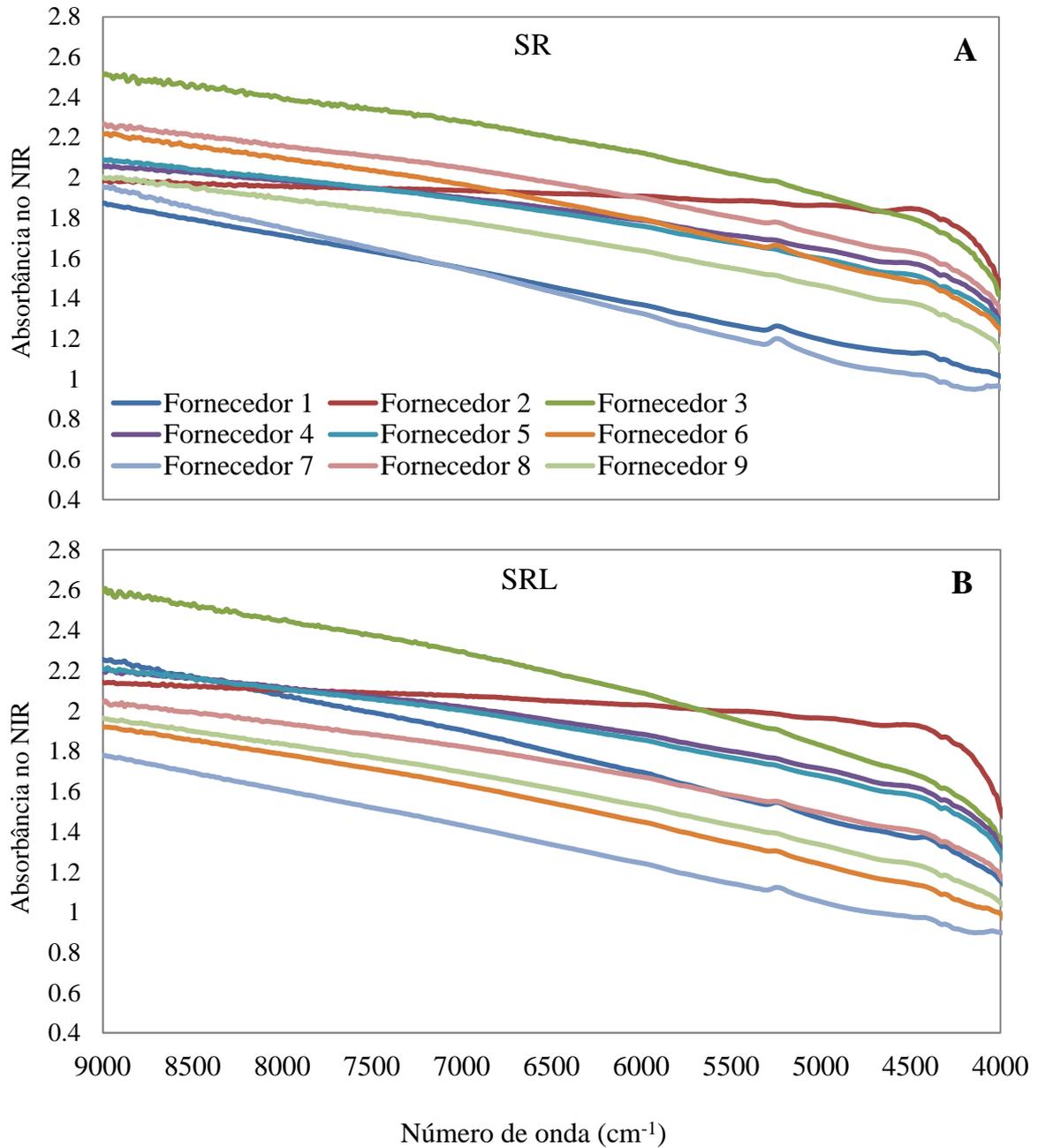
Figura 16 - Média dos espectros de reflexão difusa obtidos na esfera de integração a partir dos fornecedores: (A): nas superfície rolante SR e (B): face transversal TV do carvão lixado.

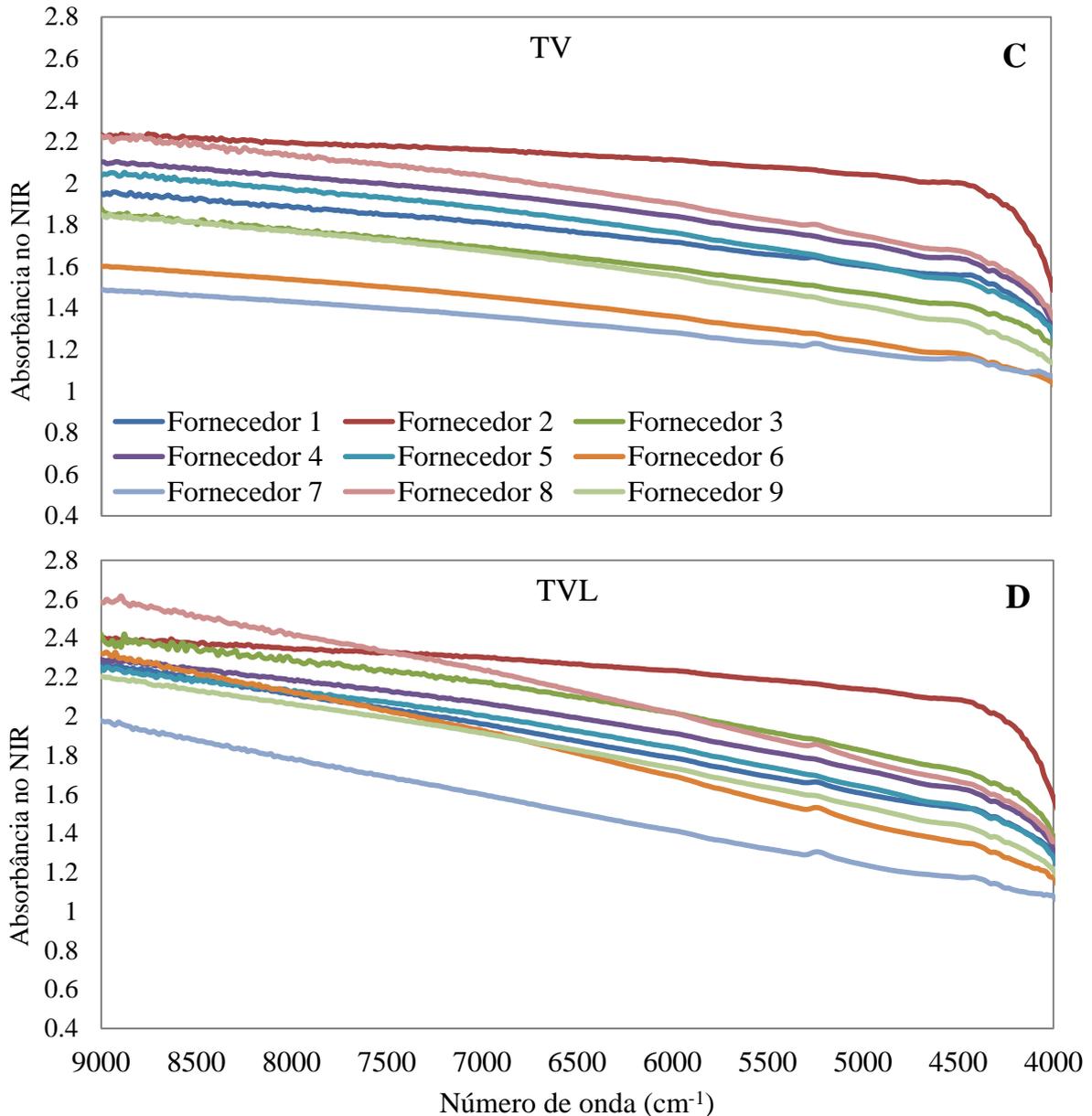


Fonte: Do autor (2017)

Figura 17 - Média dos espectros de reflexão difusa obtidos na fibra ótica a partir dos fornecedores nas superfícies rolante e face transversal do carvão bruto e lixado.

SR: Superfície Rolante. SRL: Superfície Rolante Lixada. TV: Transversal. TVL: Transversal Lixada.





Fonte: Do autor (2017)

Observa-se que para todos os gráficos apresentados acima a região de comprimento de onda menor que 5.500 cm^{-1} apresenta bandas de absorção em algumas linhas de espectros característicos de alguns fornecedores. Segundo Nisgoski et al. (2015) nos espectros de carvão há menor ou nenhum número dos picos de absorção, o que reflete a degradação que os polímeros sofrem durante o processo de carbonização.

Em todas os gráficos apresentados pôde ser constato um comportamento característico do fornecedor 7, que se repete para ambas vias e faces de aquisição no cravão bruto e lixado. A linha espectral desse fornecedor apresenta-se no gráfico na região mais baixa em relação ao eixo de absorbância e com algumas bandas de absorção, o fornecedor 7 foi classificado como

classe um no teste Tukey, com menor teor de carbono fixo e com maior desvio padrão entre todos os fornecedores.

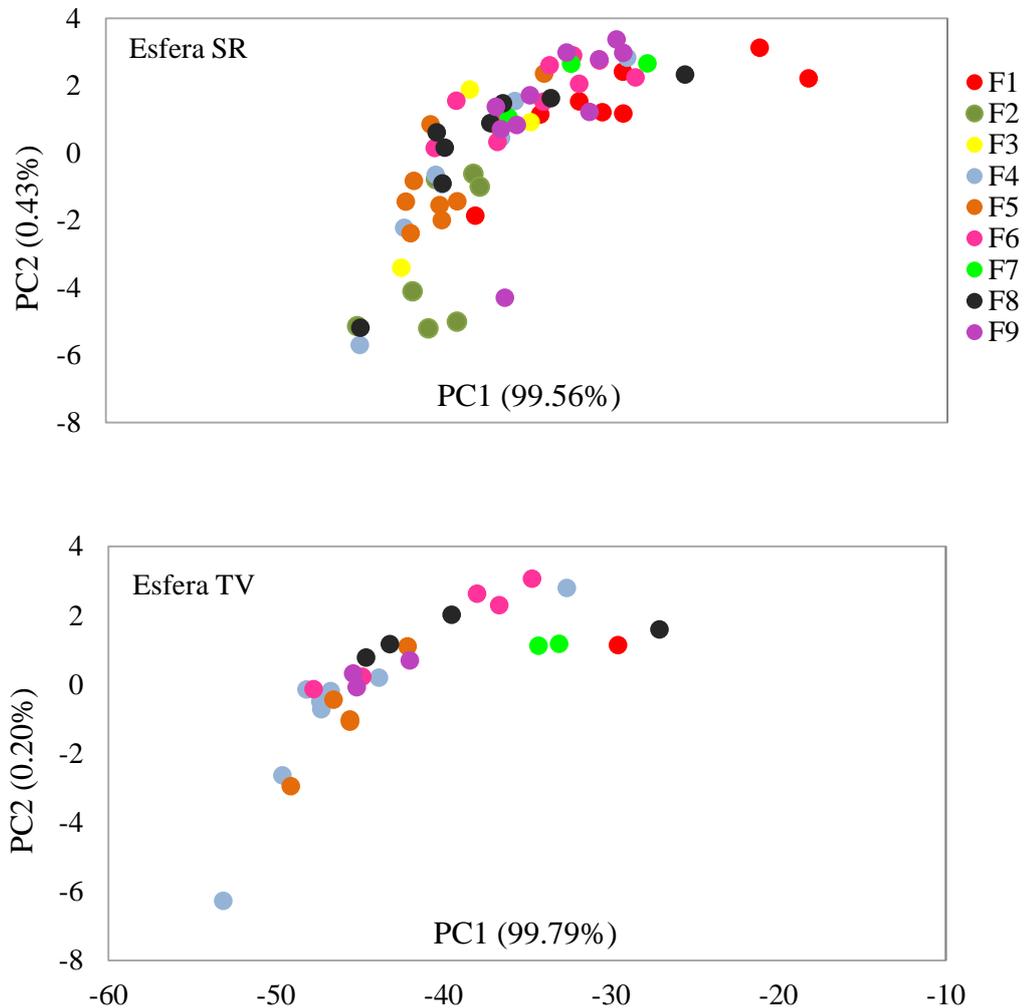
Em contrapartida, como pode ser observado na Figura 16 imagem A e Figura 17 principalmente nas imagens B e C, os fornecedores 2 e 3 ocupam a região superior dos gráficos, com pouca ou nenhuma banda de absorção, de forma mais linear. Ambos fornecedores foram classificados como classe 5 no Teste Tukey, indicando ser os fornecedores com maior teor de carbono fixo.

A partir de tais observações pode-se estabelecer uma relação, que ainda precisa ser mais estudada, entre o perfil das linhas de espectros e o teor de carbono fixo dos fornecedores que a geraram. Uma vez que quanto maior o teor de carbono fixo do fornecedor, mais linear é o espectro, e quanto menor o TCF mais bandas de absorção o espectro apresenta.

5.3 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) é uma das técnicas mais empregadas para análises qualitativas e auxilia na compreensão dos dados. Segundo Andrade (2009) um dos principais objetivos da PCA é a confirmação de grupos de análise de agrupamentos. No entanto, para esse conjunto de dados analisados esse agrupamento não foi possível, não se observou nenhuma tendência dos dados em formarem grupos separados, indicando a heterogeneidade dos mesmos. Ou seja, dentre as amostras de carvão analisadas nenhum dos fornecedores apresentam características semelhantes o suficientes para se destacarem no conjunto, seja para superfície rolante ou para face transversal utilizando a esfera (FIGURA 18).

Figura 18 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos na esfera de integração na face transversal e superfície rolante.

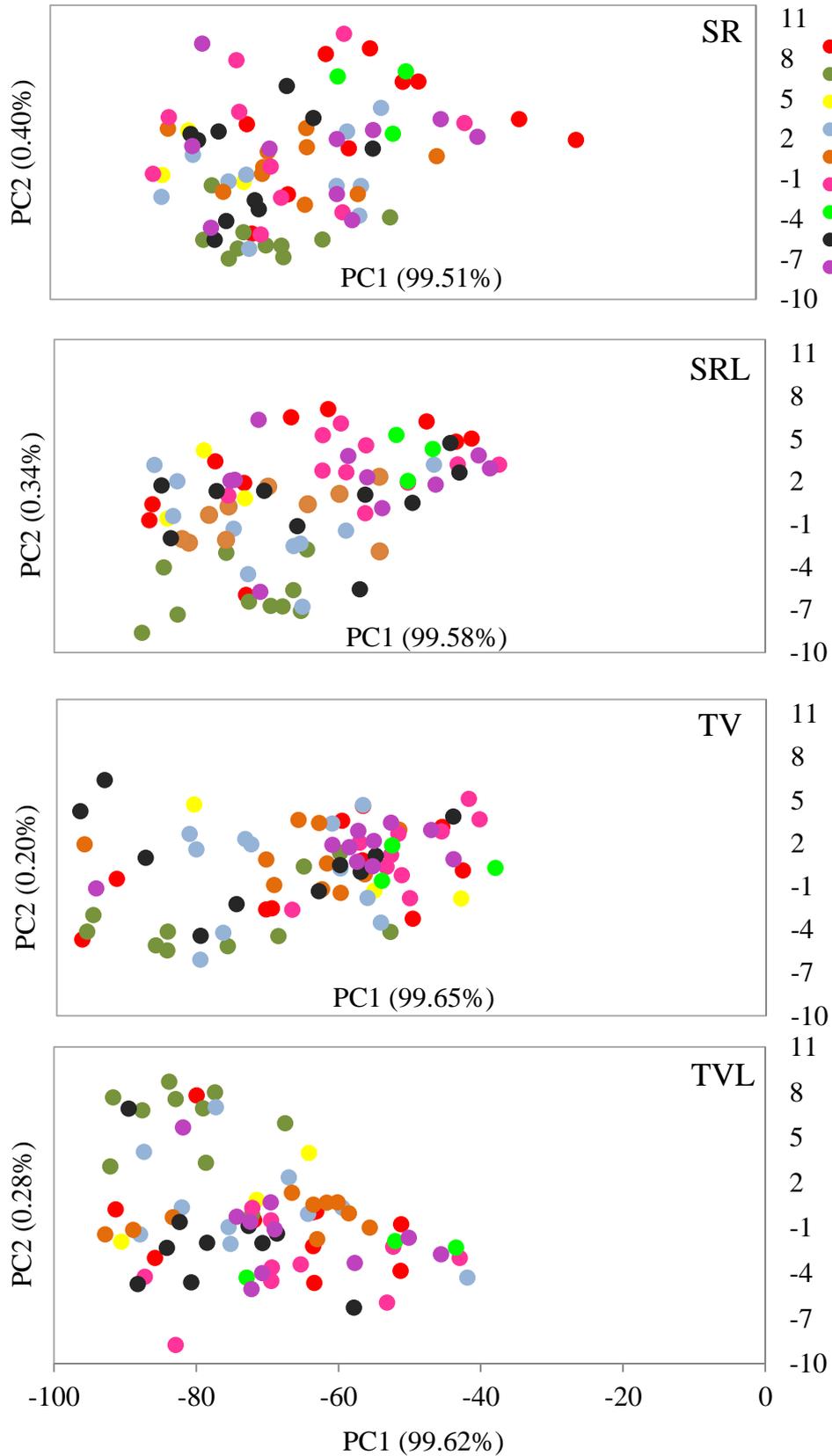


Fonte: Do autor (2017)

No caso da PCA para superfície rolante utilizando a esfera de integração a primeira componente principal explica 99,56% da variabilidade dos dados analisados enquanto a segunda componente principal explica 0,43%, totalizando 99,99% da explicação de toda variação. E para face transversal a primeira componente principal explica 99,79% da variabilidade e a segunda componente principal explica 0,20%, totalizando também 99,99% de toda variabilidade dos dados. O primeiro gráfico é composto pelos scores de 66 amostras e o segundo de 28 amostras. Essa diferença se deu devido a dificuldade de se obter mais informações dessa face nessa via de aquisição.

Na Figura 19 é apresentada a análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão usando a fibra ótica nas faces transversais e superfície rolante do carvão bruto e lixado para ambas as faces.

Figura 19 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos na fibra ótica nas faces transversal e superfície rolante do carvão bruto e lixado.



Fonte: Do autor (2017)

Todas as análises apresentadas acima apresentaram uma explicação na variabilidade de seus dados analisados maior que 99%, sendo a PCA fibra SR 99,91%, a PCA Fibra SR Lixado 99,92%, a PCA Fibra TV 99,85% e a PCA Fibra TV Lixado 99,9%.

Ramalho et al. (2017) observaram que na análise de componentes principais a separação dos carvões por temperatura se sobressai em relação a separação por espécies, ou seja, o agrupamento dos carvões em temperaturas diferentes é possível já que cada grupo isolado formado corresponde a uma temperatura de carbonização, sendo indistinto dentro desses grupos a espécie que foi utilizada. Tal fato explica a heterogeneidade dos dados, já que a maioria dos fornecedores utiliza o eucalipto como matéria prima.

Acreditava-se que o fato de lixar o carvão deixaria sua superfície mais lisa e isso melhoraria a qualidade dos espectros, já que o carvão bruto apresenta superfície bastante irregular. Entretanto não foi o que se observou, o carvão lixado em nada superou o carvão bruto na análise de componentes principais.

5.4 Análise Discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)

A PLS-DA (PLS – Discriminant Analysis) utiliza a resposta desejada para as amostras de treinamento na decomposição dos dados em scores e loadings (BARKER; RAYENS, 2003). Neste estudo, a PLS-DA foi utilizada para prever o desempenho dos modelos em classificar os espectros do carvão de acordo com seus respectivos fornecedores e suas classes de qualidade.

5.4.1 PLS-DA para fornecedores

A Tabela 9 apresenta um resumo do número de classificações corretas e a porcentagem de acerto para a superfície rolante e face transversal a partir da aquisição espectral via esfera de integração. Utilizou-se 6, 8, 10 e 12 variáveis latentes para avaliar como cada modelo se comporta em cada uma delas. Em geral, quanto maior o número de variáveis latentes utilizado maior foi a porcentagem de acertos dos modelos.

Para a SR usando 12 variáveis latentes foi possível acertar 63 de 66 amostras de carvão, ou seja, em 95,45% das predições o modelo acertou a qual fornecedor pertencia aquele carvão. Para a face transversal tanto com 10 ou 12 variáveis latentes o modelo acertou 100% da classificação, no entanto nessa superfície um número menor de amostras foi utilizado, o que pode diminuir a credibilidade do modelo.

Tabela 9 - Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV utilizando 6, 8, 10 e 12 VL a partir da esfera de integração.

Modelo	Tipo	N VL	N acertos	% acertos	Total
1	SR	6	42	63,64	66
2		8	53	80,30	
3		10	60	90,91	
4		12	63	95,45	
5	TV	6	24	85,71	28
6		8	27	96,43	
7		10	28	100	
8		12	28	100	

Fonte: Do autor (2017)

Para os modelos quatro e sete foi feito um resumo das classificações via PLS-DA incluindo o número de classificações e as porcentagens corretas como pode ser observado nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso da esfera de integração.

Fornecedor (referência)	Estimativa de fornecedor por NIR									N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	8									8	8	100
2		7								7	7	100
3			3							3	3	100
4				7						7	7	100
5					10					10	10	100
6						9			1	10	9	90
7							2		1	3	2	66,67
8								7	1	8	7	87,5
9									10	10	10	100
Total – Modelo 4										66	63	95,45

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 11 - Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal com uso da esfera de integração.

Fornecedor (referência)	Estimativa de fornecedor por NIR									N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	1									1	1	100
2		-								-	-	-
3			-							-	-	-
4				8						8	8	100
5					5					5	5	100
6						5				5	5	100
7							2			2	2	100
8								7		4	4	100
9									3	3	3	100
Total – Modelo 7										28	28	100

Fonte: Do autor (2017)

O resumo das classificações via PLS-DA incluindo o número de classificações corretas e a porcentagem de classificação correta a partir de espectros no NIR medidos na fibra ótica para o carvão bruto e lixado na superfície rolante e face transversal é apresentado abaixo (TABELA 12).

Tabela 12 - Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV do carvão bruto e lixado utilizando 6, 8, 10 e 12 VL a partir da fibra ótica.

Modelo	Tipo	N VL	N acertos	% acertos	Total
1	SR	6	53	69,7	76
2		8	60	78,9	
3		10	68	89,474	
4		12	73	96,05	
5	SRL	6	61	80,26	76
6		8	64	84,21	
7		10	68	89,47	
8		12	71	93,42	
9	TV	6	56	73,68	76
10		8	66	86,84	
11		10	68	89,47	
12		12	73	96,05	
13	TVL	6	58	76,3	76
14		8	65	85,52	
15		10	70	92,10	
16		12	74	97,37	

Fonte: Do autor (2017)

A menor porcentagem de acertos observada na tabela acima foi do modelo um que acertou 69,737%, classificando 23 amostras de carvão erradas de acordo com seu fornecedor. Para cada tipo de face avaliada quando utilizado 12 variáveis latentes o modelo foi mais robusto e apresentou uma maior porcentagem de acertos. Os modelos quatro e 16 foram os melhores para superfície rolante e face transversal, respectivamente. Sendo que no modelo quatro foi para o carvão não-lixado e o modelo 16 foi com o carvão lixado.

Os melhores modelos para cada superfície estão resumidos nas Tabelas 13 e 14 abaixo que inclui o número de classificação corretas para cada fornecedor e suas respectivas porcentagens de acertos.

Tabela 13 - Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso da fibra ótica.

Fornecedor (referência)	Estimativa de fornecedor por NIR									N Total	Total acertos	Classificaçã o correta %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	10									10	10	100
2		10								10	10	100
3			3							3	3	100
4				10						10	10	100
5					9	1				10	9	90
6						10				10	10	100
7					1	1	1			3	1	33,33
8								10		10	10	100
9									10	10	10	100
Total – Modelo 4										76	73	96,5

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 14 - Predição dos fornecedores de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal lixada com uso da fibra ótica.

Fornecedor (referência)	Estimativa de fornecedor por NIR									N Total	Total acertos	Classificaçã o correta %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	10									10	10	100
2		10								10	10	100
3		1	1		1					3	1	33,3
4				10						10	10	100
5					10					10	10	100
6						10				10	10	100
7							3			3	3	100
8								10		10	10	100
9									10	10	10	100
Total – Modelo 16										76	74	97,368

Fonte: Do autor (2017)

Observa-se dos modelos acima que os fornecedores que apresentavam apenas 3 amostras foram os que mais tiveram predições erradas. O fornecedor sete (7) no modelo quatro teve duas de suas três amostras classificadas de forma errada, uma foi predita como fornecedor cinco e a outra como fornecedor seis, sendo sua porcentagem de acerto de apenas 33,33%. O mesmo aconteceu com o fornecedor três (3) no modelo 16. O fato de se ter poucas amostras para ser classificadas pode ser um limitante na predição, aumentando as chances de erro nas classificações.

5.4.2 PLS-DA para qualidade do carvão

Os resultados obtidos da análise de discriminantes por mínimos quadrados parciais utilizando as cinco classes estabelecidas para qualidade do carvão a partir do teor de carbono fixo das amostras determinados na AQI podem ser observados na Tabela 15, que nos informa o número de acertos em cada modelo para superfície rolante e face transversal dos carvões bruto e lixados utilizando 8, 10 e 12 números de variáveis latentes.

Tabela 15 - Resumo com o número e porcentagem de acertos para SR e face TV do carvão bruto e lixado utilizando, 8, 10 e 12 VL a partir da fibra ótica.

Modelo	Tipo	N VL	N acertos	% acertos	Total
1	SR	8	67	88,16	76
2		10	71	93,42	
3		12	75	98,68	
4	SR L	8	68	89,47	76
5		10	72	94,74	
6		12	75	98,68	
7	TV	8	70	92,11	76
8		10	72	94,74	
9		12	74	97,37	
10	TVL	8	75	98,68	76
11		10	75	98,68	
12		12	76	100	

Fonte: Do autor (2017)

Para superfície rolante tanto do carvão bruto quanto do carvão lixado utilizando 12 variáveis latentes o modelo acertou 75 de 76 amostras, com um total de 98,684% de acerto. O modelo 3 errou uma classe de predição, a amostra de carvão era classe 1 e o modelo prediz

como sendo classe 2; o modelo 6 errou a predição em duas classes de diferença, o carvão era classe 3 e o modelo prediz como sendo classe 1, o que é pior em relação ao modelo 3 e pode ser observado nas Tabelas 16 e 17 abaixo.

O modelo 12 apresentou 100% de acerto para face transversal lixada quando utilizado 12 variáveis latentes, das 76 amostras avaliadas o modelo acertou todas dentro de suas classes de teores de carbono fixo (TABELA 18).

Tabela 16 - Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante com uso de fibra ótica.

Classe de qualidade	Estimativa de qualidade por NIR					N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5			
1	12	1				13	12	92,31
2		20				20	20	100
3			10			10	10	100
4				20		20	20	100
5					13	13	13	100
Total – modelo 3						76	75	98,68

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 17 - Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na superfície rolante do carvão lixado com uso da fibra ótica.

Classe de qualidade	Estimativa de qualidade por NIR					N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5			
1	13					13	13	100
2		20				20	20	100
3	1		9			10	9	90
4				20		20	20	100
5					13	13	13	100
Total – modelo 6						76	75	98,68

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 18 - Predição da qualidade de carvão vegetal por análise PLS-DA a partir de espectros medidos na face transversal do carvão lixado com uso da fibra ótica.

Classe de qualidade	Estimativa de qualidade por NIR					N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5			
1	13					13	13	100
2		20				20	20	100
3			10			10	10	100
4				20		20	20	100
5					13	13	13	100
Total – modelo 12						76	76	100

Fonte: Do autor (2017)

5.4.2.1 Validação Independente

Para validar um modelo a partir de um lote externo as amostras precisam ter as mesmas características que as utilizadas na fase de calibração. A calibração é usada para estimar o valor das propriedades do lote de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo (BURNS; CIURCZAK, 2008). Para validação do modelo, 75% do total das amostras foram utilizadas para calibração e 25% para predição na validação independente dos dados.

O grupo de validações dos modelos para SR, SRL e TVL tinham 19 amostras e para TV 18. O modelo para SR foi o mais eficiente nas classificações e acertou 47,37% das amostras avaliadas de acordo com sua classe de qualidade. Das cinco classes possíveis, quando o modelo errou a classificação em apenas uma classe, para mais ou para menos, esse erro foi considerado como erro aceitável. Assim, o número de acertos e a porcentagem de classificação foram maiores, tornando o modelo mais robusto e aplicável (TABELA 19).

Tabela 19 - Validação independente dos grupos teste para SR, SRL, TV e TVL utilizando 12 variáveis latentes.

Classificação	Test Set							
	SR		SRL		TV		TVL	
	Nº acertos	% acerto						
Correta	9	47,37	8	42,11	8	44,44	7	36,84
Correta com erros aceitáveis (CEA)	15	78,95	14	73,68	13	72,22	13	68,42
CEA para mais	13	68,42	12	63,16	10	55,56	9	47,37
CEA para menos	11	57,89	10	52,63	11	61,11	11	57,89
Incorreta	10	52,63	10	52,63	10	55,56	10	52,63
Total de amostras	19		19		18		19	

SR: Superfície rolante. SRL: Superfície rolante lixada. TV: Transversal. TVL: Transversal lixada.

Fonte: Do autor (2017)

A inclusão de amostras com erros aceitáveis aumenta em média 70% o número de acertos das classificações para os quatro modelos. A porcentagem de acerto da predição da SR aumenta de 47,37% para 78,95%, para SRL passa de 42,11% para 73,68%, para TV passa de 44,44% para 72,22% e para TVL aumenta de 36,84% para 68,42%. Nas Tabelas 20 e 21 é possível analisar o resumo da validação independente do teste de calibração (25% as amostras) para predição correta e correta com erros aceitáveis.

Tabela 20 - Predição das amostras de grupo teste por estimativa de qualidade da SR usando fibra ótica das análises corretas.

Classe de qualidade	Estimativa de qualidade por NIR					N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5			
1	0	1	1	1		3	0	0
2		4	1			5	4	80
3	1		1	1		3	1	33,33
4		1	2	0	1	4	0	0
5					4	4	4	100
Total						19	9	47,37

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 21 - Predição das amostras de grupo teste por estimativa de qualidade da SR usando fibra ótica das análises corretas com erros aceitáveis.

Classe de qualidade	Estimativa de qualidade por NIR					N Total	Total acertos	Classificação correta %
	1	2	3	4	5			
1	0	1	1	1		3	1	33,33
2		4	1			5	5	100
3	1		1	1		3	2	66,67
4		1	2	0	1	4	3	75
5					4	4	4	100
Total						19	15	78,95

Fonte: Do autor (2017)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectroscopia no infravermelho próximo mostrou-se uma técnica rápida e eficiente na classificação e predição das amostras de carvões de uso doméstico.

Nenhum dos fornecedores analisados passaria no teste de certificação do *Selo Premium* do estado de São Paulo por não estarem dentro dos valores de referência preconizados pelo mesmo.

Os carvões comercializados analisados são muito heterogêneos o que dificulta sua separação na análise de componentes principais (PCA) que se mostrou ineficiente para análise exploratória utilizando esse tipo de material, não sendo capaz de distinguir grupos nesse conjunto de dados.

O melhor desempenho dos modelos foi ao usar 12 variáveis latentes. A PLS-DA resultou em classificações satisfatórias com acertos de até 100% em alguns casos. Para classificação por fornecedor a esfera de integração apresentou um desempenho superior ao da fibra ótica. Para superfície rolante o carvão lixado apresentou resultados inferiores aos do carvão bruto.

Na PLS-DA a classificação por qualidade do carvão obteve resultados altamente confiáveis e para superfície rolante tanto a face lixada quanto não-lixada apresentaram o mesmo desempenho. E para face transversal quando lixada o acerto foi de 100%, na face do carvão bruto foi de 97,3%, o que também é altamente significativo.

Os modelos gerados a partir do carvão lixado não foram muito superiores aos modelos do carvão bruto, como esse processamento é demorado e trabalhoso concluiu-se que não seria necessário que o mesmo fosse feito.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, A. M. **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto.** 1993. 105 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- 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, MG.
- ANDRADE, C. R.; TRUGILHO, P.F.; HEIN P. R. G.; LIMA, J.T.; NAPOLI, A. **Near infrared spectroscopy for estimating Eucalyptus charcoal properties.** *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 20, n. 6, p. 657–666, 2012.
- ANDRADE, A. M. **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto.** 1993. 105 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- ASSIS, M. R. et al. **Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review.** *Wood Science and Technology*, v. 50, n. 3, p. 519-536, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8112:** Análise imediata: material volátil, cinzas, carbono fixo. Rio de Janeiro: ABNT; 1983.
- 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, MG.
- BOKOBZA, L. **Near Infrared Spectroscopy.** *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Nagoia, v. 6, n.1, p.3-17, 1998.
- BRAND, M. A.; ALMADA RODRIGUES, A.; DE OLIVEIRA, A.; SILVEIRA, M.M.; ZEN, L.R. **Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico comercializado na região serrana sul de Santa Catarina.** *Revista Árvore*, Viçosa, MG; vol. 39, n. 6, p. 1165–1173, 2015.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal I: densidade e teor lignina da madeira de eucalipto.** *Circular Técnica IPEF*, Piracicaba, v. 14, p. 9-20, 1977.
- BRITO, José Otávio. **O Uso Energético Da Madeira. Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 185–193, 2007.
- BÜNING-PFAUE, H. **Analysis of water in food by near infrared spectroscopy.** *Food Chemistry*, v. 82, n. 1, p. 107-115, julho, 2003.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis.** 3rd ed.

Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3ª edição .Analytical and Bioanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 2009. 808 p.

COSTA, L.R. **Aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa das propriedades do carvão vegetal**. 2017. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

COUTINHO, A. dos R.; FERRAZ, EPAMINONDAS SB. **Determinação da friabilidade do carvão vegetal em função do diâmetro das árvores e temperatura de carbonização**. IPEF, Piracicaba, n. 38, p. 33-37, 1988.

DAVRIEUX, F.; ROUSSET, P.L.A.; PASTORE, T.C.M.; MACEDO, L.A.; QUIRINO, W.F. **Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy**. Química Nova, v. 33, n. 5, p. 1093–1097, 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balço Energético Nacional 2016: Ano base 2015**. Relatório Final. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br>>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Floresty production and trade**. [S.l.]: FAOSTAT, 2015. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/F/FO/E>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

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

GOMES, P.A. ; OLIVEIRA, J. B. **Teoria da carbonização da madeira. Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1982.

HEIN, P.R.G.; LIMA, J.T.; CHAIX, G. **Effects of sample preparation on NIR spectroscopic estimation of chemical properties of Eucalyptus urophylla S.T. Blake wood**. Holzforschung, Berlin, v. 64, n. 1, p. 45–54, 2010.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. **Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in Eucalyptus urophylla wood**. Journal of Near Infrared Spectroscopy, Sussex, v. 17, n. 3, p. 141-150, June 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2017**. 80 p., 2017. Disponível em < http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>.

JUVILLAR, Joaquim Burrel. **Tecnologias da transformação da madeira em carvão vegetal**.PENEDO, WR (Comp.) Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC. 158p. Série Publicações Técnicas 1, 1980.

LABBÉ, N.; HARPER, D.; RIALS, T. **Chemical Structure of Wood Charcoal by Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis**. Agric. Food Chem, v. 54, p. 3492–3497, 2006.

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

MUÑIZ, G. I. B. CARNEIRO, M.E.; NISGOSKI, S.; RAMIREZ, M.G.L.; MAGALHÃES, W.E. **SEM and NIR characterization of four forest species charcoal.** *Wood Science and Technology*, v. 47, n. 4, p. 815–823, 2013.

MUÑIZ, G.I.B.; CARNEIRO, M.E.; BATISTA, F.R.R.; SCHARDOSIN, F.Z.; NIGOSKI, S. **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*, v. 18, n. 3, p. 505–522, 2016.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification.** NIR Publication, Chichester, p.344, 2002.

NEVES, T. A. et al. **Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal.** *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 31, n. 68, p. 319, 2011.

NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G.I.B. ; MORRONE, S.R. ; SCHARDOSIN, F.Z. ; FRANÇA, R. F. **NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species.** *Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, Pelotas, v. 6, n. 3, p. 183–190, 2015.

NUNES, Cleiton A. et al. **Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, 2012.

OLIVEIRA, F. C. C.; de SOUZA, A.T.P.C.; SILVA, J.A.D.; DIAS, C.L.; RUBIM, J.C.A **escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos.** *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 218–225, 2004.

OLIVEIRA, E. DE et al. **Estrutura anatômica da madeira e qualidade do carvão de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir.** *Revista Árvore*, Viçosa, MG, v. 30, n. n. 2, p. 311–318, 2006.

PASQUINI, C. **Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PIMENTA, A. S.; BARCELLOS, D. C.; OLIVEIRA, E. **Carbonização.** Viçosa: Editora da UFV, 2008. 94 p. Apostila.

RAMALHO, F. M. G. **Potencial da espectroscopia no infravermelho próximo para distinção de carvão de madeira de *Eucalyptus* e nativa.** 2016. 65 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P.R.G.; ANDRADE, J.M.; NAPOLI, A. **Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose.** *Energy & fuels*, v. 31, n. 2, p 1593-1599, 2017.

REEVES, J. B.; McCARTY, G.; RUTHERFORD, D.W.; WERSHAW, R.L. **Near infrared**

spectroscopic examination of charred pine wood, bark, cellulose and lignin: implications for the quantitative determination of charcoal in soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, n. 5, p. 307-315, 2007.

RIBEIRO, P. G.; VALE, A. T. **Qualidade do carvão vegetal de resíduos de serraria para o uso doméstico.** *Anais da Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, 2006.

ROCHA, M.P.; KLITZKE, R.J. **Energia da madeira.** Curitiba: FUPEF, 1998. 86p. (Série Didática).

ROSA, R. A. et al. **Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico.** *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, n. 2, p. 41–48, 2012.

SÃO PAULO. Resolução n° 10 SAA, de 11 de julho de 2003. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 11 jul. 2003. Disponível em: <http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf>. Acesso em: 02 fevereiro 2017.

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, 1985.

SO, B. C. et al. **Near infrared spectroscopy in the forest products industry.** *Forest Products Journal*, v. 54, n. 3, p. 6–16, 2004.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. **Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal.** *CERNE*, v. 7, n. 2, p. 104–114, 2001.

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. **A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology.** *Journal of Wood Science*, v. 61, n. 3, p. 213–220, 2015.

TSUCHIKAWA, S.; SCHWANNINGER, M. **A Review of Recent Near-Infrared Research for Wood and Paper (Part 2).** *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 48, n. 7, p. 560–587, 2013.

VALE, A. T.; COSTA, A. F.; GONÇALVES, J. C.; NOGUEIRA, M. **Relação entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado.** *Revista Árvore*, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 89- 95, jan./fev. 2001.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J. de; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. **Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão.** *Circular Técnica IPEF*, Piracicaba, v. 47, p. 22-28, 1994.

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

WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy.** Boca Raton: CRC, 2007. 332p.