

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais

Thalles Loiola Dias

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA QUALIDADE DO CARVÃO VEGETAL,
UTILIZANDO DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E DE
APRENDIZADO DE MÁQUINA**

Montes Claros

2023

Thalles Loiola Dias

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA QUALIDADE DO CARVÃO
VEGETAL, UTILIZANDO DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO E DE APRENDIZADO DE MÁQUINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Florestais.

Orientador: Edy Eime Pereira Baraúna.

Montes Claros

2023

Dias, Thalles Loiola.

D541a Avaliação de parâmetros da qualidade do carvão vegetal utilizando de
2023 espectroscopia no infravermelho próximo e de aprendizado de máquina [manuscrito]/
Thalles Loiola Dias. Montes Claros 2023.
65 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Área de concentração em Ciências Florestais.
Universidade Federal de Minas Gerais / Instituto de Ciências Agrárias.

Orientador: Edy Eime Pereira Baraúna
Banca examinadora: Talita Baldin, Paulo Ricardo Gerarhdi Hein.

Inclui referências: f. 53-65

1. Análise de regressão. 2. Mínimos quadrados. 3. Logística empresarial. 4. Análise rápida. 5. Espectroscopia de infravermelho. I. Baraúna, Edy Eime Pereira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Agrárias. III. Título.

CDU: 672.71

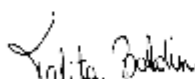
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos 06 dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte e três, às 09:00 horas, sob a Presidência do Professor Edy Eime Pereira Baraúna, D. Sc. (Orientador – UFMG/ICA) e com a participação dos Professores Talita Baldin, D. Sc. (UFMG/ICA) e Paulo Ricardo Gherardi Hein, D. Sc. (UFLA), reuniu-se, por videoconferência, a Banca de Defesa de Dissertação de Thalles Loiola Dias, aluno do Curso de Mestrado em Ciências Florestais. Após a avaliação do referido aluno, a Banca Examinadora procedeu à publicação do resultado da defesa da Dissertação intitulada: "Predição da qualidade do carvão vegetal por Regressão de Mínimos Quadrados Parciais e Vetor de Suporte a partir de espectros no NIR", sendo o aluno considerado (aprovado(a)/reprovado(a)) **APROVADO**. E, para constar, eu, Professor Edy Eime Pereira Baraúna, Presidente da Banca, lavrei a presente ata que depois de lida e aprovada, será assinada por mim e pelos demais membros da Banca examinadora.

OBS.: O aluno somente receberá o título após cumprir as exigências do ARTIGO 74 do regulamento do Curso de Mestrado em Ciências Florestais, conforme apresentado a seguir:

Art. 74 – Para dar andamento ao processo de efetivação do grau obtido, o candidato deverá, após a aprovação de sua Dissertação e da realização das modificações propostas pela banca examinadora, se houver, encaminhar à secretaria do colegiado do Curso, com a anuência do orientador, no mínimo 3 (três) exemplares impressos e 1 (um) exemplar eletrônico da dissertação, no prazo de 60 (sessenta) dias.

Montes Claros, 06 de janeiro de 2023.

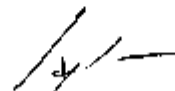


Talita Baldin
Membro

Prof. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Ciência e Tecnologia da Madeira
Universidade Federal de Lavras



Paulo Ricardo Gherardi Hein
Membro



Edy Eime Pereira Baraúna
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida a mim concedido e, dentre tantas outras coisas, por me possibilitar concluir minha Pós-Graduação.

À minha família, agradeço porque sempre me apoiaram e me incentivaram.

À minha fiel e amada companheira, Sâmara Magdalene, por todo auxílio emocional, incentivo e por não me deixar fraquejar quando o mundo tentava me dissuadir dos meus propósitos.

Agradeço, de maneira especial, aos professores Leandro, Christian Cabacinha, Talita Baldin e Fernando Collen, pelos conselhos, pela orientação, parceria, hombridade, descontração, discussão e também pelos assuntos da vida cotidiana.

Agradeço ao professor Paulo Hein, pelo auxílio durante o processo de construção dos modelos, pela paciência e disponibilidade.

Agradeço, de maneira inexprimível, ao meu orientador Edy Baraúna, pelos conselhos, pela liberdade, autonomia, histórias e imensa paciência ao escutar seu orientando.

Agradecimento especial aos meus irmãos de outra mãe, Gabriel Ferreira e Victor Ferreira, pela ajuda e pelo incentivo para a elaboração deste trabalho, pelos conselhos a mim dados e pelos momentos de descontração proporcionados.

Um agradecimento incomensurável a todos do GETEM, em especial às discentes Gabrielly e Janine, pela ajuda nas análises e por todo apoio durante a elaboração prática deste trabalho. Destaco também o Everson, que não mede esforços para nos ajudar, pelo auxílio na etapa prática deste trabalho e nos demais estudos realizados no laboratório.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante parte do programa.

Obrigado!

“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir.” (NIETZSCHE, 1888).

RESUMO

Os setores que incorporam o uso de carvão vegetal em seus processos industriais devem investir em caracterização desse material, à medida que a busca por métodos ágeis e precisos, especialmente no ambiente de chão de fábrica, se intensifica. Entre as tecnologias aplicadas na caracterização, destacam-se a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e o aprendizado de máquina. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos multivariados e de aprendizado de máquina para estimar as propriedades químicas imediatas do carvão vegetal, que incluem teor de carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade. Para a construção do modelo NIR, utilizaram-se amostras de carvão de três clones pertencentes ao gênero *Eucalyptus*, produzidas no sistema de fornos-fornalha da UFMG e provenientes de empresas privadas. Coletaram-se espectros nas superfícies transversal e tangencial das peças de carvão vegetal e determinaram-se os valores das características, por meio de técnicas de laboratório convencionais. A partir desses dados, foram desenvolvidos os modelos, empregando tanto a técnica dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) quanto a regressão de Vetor de Suporte (SVR). Durante a etapa de validação, os modelos demonstraram ajustes satisfatórios, com ênfase na superfície tangencial. Para os parâmetros de umidade, matéria volátil e carbono fixo, os modelos PLS atingiram valores de R^2 de 89,52%, 88,8% e 94,09%, respectivamente, além de apresentarem baixos valores de RMSE, altos RPD e um número apropriado de variáveis latentes. Os modelos SVR também obtiveram resultados expressivos na superfície tangencial, com R^2 de 95,57% para umidade, 90,48% para matéria volátil e 95,10% para carbono fixo. No entanto, é importante ressaltar que os modelos de cinzas não atingiram significância, com um R^2 inferior a 1%. A aplicação da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, especialmente em conjunto com o aprendizado de máquina, revelou-se altamente promissora. Além disso, a superfície tangencial do carvão vegetal destacou-se como a mais adequada para a determinação dos teores de material volátil, carbono fixo e umidade, em ambientes de produção de energia no chão de fábrica.

Palavras-chave: SVR; PLS-R; Cadeia de suprimentos; Análise rápida.

ABSTRACT

Sectors that incorporate the use of charcoal in their industrial processes must invest in the characterization of this material, as the search for agile and precise methods, especially in the factory floor environment, intensifies itself. Among the technologies applied, it stands out near-infrared spectroscopy (NIR) and machine learning. In this context, the objective of this study was to develop multivariate and machine learning models to estimate the immediate chemical properties of charcoal, which include fixed carbon content, volatile matter, ash and moisture. To build the NIR model, they were used charcoal samples from three clones belonging to the Eucalyptus genus, produced in the UFMG oven -furnace system and from private companies. They were collected spectra on the transverse and tangential surfaces of the charcoal pieces and the we determined values of the characteristics using conventional laboratory techniques. From this data, models were developed, using both the Partial Least Squares (PLS) technique and Support Vector regression (SVR). During the validation stage, the models demonstrated satisfactory adjustments, with emphasis on the tangential surface. For the moisture, volatile matter and fixed carbon parameters, the PLS models achieved R^2 values of 89.52%, 88.8% and 94.09%, respectively, in addition to presenting low RMSE values, high RPD and an appropriate number of latent variables. The SVR models also obtained impressive results on the tangential surface, with R^2 of 95.57% for moisture, 90.48% for volatile matter and 95.10% for fixed carbon. However, it is important to highlight that the ash models did not reach significance, with a R^2 of less than 1%. The application of the near-infrared spectroscopy technique, especially in conjunction with machine learning, has proven to be highly promising. Furthermore, the tangential surface of charcoal stood out as the most suitable for determining the contents of volatile material, fixed carbon and moisture in energy production environments on the factory floor.

Keywords: SVR; PLS-R; Supply chain; quick analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 NIR no espectro eletromagnético.	22
Figura 2 Representação de um espectrofotômetro NIR, com modo reflexão difusa	22
Figura 3 Fluxograma das etapas do trabalho.	31
Figura 4 Boxplot dos resultados da Química Imediata do carvão vegetal.	36
Figura 5 Espectros brutos do carvão vegetal.	36
Figura 6 Tratamentos matemáticos aplicados aos espectros.	38
Figura 7 Análise de componentes principais (PCA) aplicada aos espectros NIR das amostras obtidos nas superfícies transversal e tangencial do carvão vegetal.	39
Figura 8 Análise de componentes principais (PCA) separados nas duas superfícies do carvão vegetal	39
Figura 9 Gráfico de dispersão da PLS-R e SVR, para carbono fixo e umidade.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estatísticas descritivas da Análise Química Imediata	35
Tabela 2 - Tratamentos matemáticos que apresentaram melhores resultados de calibração e validação dos modelos	37
Tabela 3 - Resumo dos resultados encontrados com a aplicação da Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais	40
Tabela 4 - Resumo dos resultados encontrados com a aplicação da Regressão de Vetor de Suporte	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Qualidade da madeira para produção de carvão vegetal	17
3.2 Propriedades do carvão vegetal	18
3.2.1 Rendimento gravimétrico	18
3.2.2 Química imediata	19
3.3 Espectroscopia no infravermelho próximo	20
3.4 Carvão vegetal e espectroscopia no infravermelho próximo	23
3.5 Construção dos modelos preditivos	24
3.6 Aprendizado de máquina	25
4 ARTIGO	27
4.1. Artigo 1 - Estimativa de parâmetros da qualidade do carvão vegetal, utilizando técnica NIR'S e aprendizado de máquina	27
4.2 INTRODUÇÃO	29
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.3.2 Determinação convencional da química imediata	32
4.3.3 Aquisição espectral	33
4.3.4 Calibração e validação dos modelos	33
4.3.5 Critérios de seleção dos modelos	34
4.4 RESULTADOS	35
4.4.1 Química imediata do carvão vegetal	35
4.4.2 Assinaturas espectrais	36
4.4.3 Análise de componentes principais	38
4.4.4 Modelos de regressão	40
4.5 DISCUSSÃO	44
4.5.1 Química imediata do carvão vegetal	44
4.5.2 Assinaturas espectrais	45
4.5.3 Análise de componentes principais	46
4.5.4 Modelos de regressão	47

4.6 CONCLUSÃO	51
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Diante dos compromissos assumidos para reduzir os danos ambientais ocasionados por fontes energéticas não renováveis, o carvão vegetal tornou-se um substituto para o carvão mineral nas siderúrgicas. Seu uso faz com que o setor cumpra, de maneira indireta, seus compromissos ambientais, como a redução nas emissões de gases do efeito estufa proporcionada pela produção do aço verde (WANG et al., 2016).

O Brasil é considerado o maior consumidor mundial de carvão vegetal, com um quantitativo de 4,19 milhões de toneladas consumidas pela indústria siderúrgica em 2021 (IBÁ, 2021). Segundo o balanço energético nacional (BEM, 2021) a madeira e o carvão vegetal correspondem a um percentual de 8,9% de todo fluxo energético interno produzido, correspondentes, junto ao bagaço de cana de açúcar, a um percentual de 9,1% de toda matriz energética brasileira. A Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2021) reporta que 85% do carvão vegetal consumido no ano de 2020 foi produzido a partir de madeira de floresta plantada, e estima-se que mais de 80 mil toneladas de carvão para uso doméstico sejam consumidas anualmente pelos brasileiros.

As indústrias que utilizam o carvão vegetal para energia ou como biorredutor, como as siderúrgicas, por exemplo, podem monitorar e controlar as propriedades do carvão vegetal para a produção de ferro ou aço com qualidade homogênea. Entretanto, grande parte do carvão vegetal produzido para consumo no país é feito por pequenos produtores, de forma rudimentar e com pouca tecnologia. Ademais, a desimportância atribuída à qualidade da matéria-prima corrobora um carvão de qualidade duvidosa e desconhecida, o qual não passa por nenhuma caracterização antes da comercialização.

São muitos os fatores que afetam a qualidade do carvão vegetal. Esses aspectos podem envolver a matéria-prima, o sistema de produção e as variáveis de controle. No tocante à matéria prima, madeiras de alta densidade, baixo teor de lignina e de minerais garantem a produção de carvão vegetal com altos níveis de rendimento gravimétrico, poder calorífico e teor de carbono fixo (NEVES et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2010; PROTÁSIO et al., 2012; TRUGILHO et al., 2001; TRUGILHO, 2009).

Assim, denota-se que atualmente as possíveis metodologias para analisar ou

classificar a qualidade do carvão vegetal de forma rápida e confiável não são aplicadas e/ou estudadas. Diversos estudos sobre a qualidade do carvão são baseados em análises convencionais reconhecidas como onerosas e demoradas. Em função dos elevados custos e da demora, as análises prévias não são realizadas pelo produtor, e raramente o consumidor tem como avaliar a qualidade do carvão. Uma possível solução para esse impasse é a aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo e as técnicas de aprendizado de máquina na sua caracterização.

A espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy* - NIRS) é uma técnica rápida e acurada para avaliação de materiais, aplicável em muitas amostras em processos *online*. Esta pode ser utilizada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente, as ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O (HEIN, 2008). Assim sendo, a tecnologia NIRS surge como um método que pode ser considerado não destrutivo, capaz de prever propriedades químicas (HANS; ALISSON, 2021; LENGOWSKI et al., 2018), mecânicas (SHUKLA; SHARMA, 2021), físicas (AMARAL et al., 2020; LAZAROTTO; MAGALHÃES, 2014; LIANG et al., 2019; ROSSO et al., 2013; TOSCANO et al., 2022) e anatômicas da madeira (HEIN et al., 2012; NISGOSKI et al., 2015).

A análise de dados espectrais e o desenvolvimento de modelos preditivos baseados em espectros são possíveis com o uso de técnicas de análise univariada e/ou multivariada de dados. Desse modo, informações obtidas no espectrômetro são correlacionadas com informações das propriedades do material, determinadas por métodos convencionais (HEIN, 2008).

Ao buscar a respeito na literatura, nota-se ausência de experimentos que realizem a caracterização não destrutiva com uso do NIR em carvão vegetal adquirido em chão de fábrica. Apresentam-se apenas estudos realizados com carvão vegetal comercial (COSTA et al., 2019) e classificação do carvão entre espécies (DAVRIEUX et al., 2010; RAMALHO et al., 2017). Em relação à análise quantitativa, notou-se que existem apenas poucos estudos que se dedicam a esse aspecto. Destacam-se Labbé et al. (2006), Andrade et al. (2012) e Costa et al., (2018).

Nesse sentido, buscam-se alternativas para a caracterização da qualidade do carvão vegetal de maneira rápida, simples, confiável e não destrutiva. Com as avaliações do NIR e a técnica de aprendizado de máquina, será possível obter

informações sobre a qualidade do carvão vegetal para produção de energia, por meio de ensaios indiretos, reduzindo o custo e o tempo despendido nas análises laboratoriais de rotina.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), para desenvolver modelos de previsão da qualidade do carvão vegetal produzido a partir de espécies de *Eucalyptus* spp., em condições de campo.

2.2 Objetivos específicos

De maneira mais específica, propõem-se os seguintes objetivos:

- a) Calibrar modelos de previsão, utilizando a técnica NIR para os parâmetros de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal;
- b) Aplicar a técnica dos regressão dos mínimos quadrados parciais e de máquina de vetor de suporte, para a previsão dos parâmetros estudados;
- c) Avaliar qual superfície do carvão vegetal contribui de maneira mais eficaz para os modelos de previsão.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Qualidade da madeira para produção de carvão vegetal

A avaliação da qualidade da madeira é uma importante etapa a ser cumprida para observação do seu potencial para a produção, bem como para prever a possível qualidade do carvão vegetal que será produzido. Assim, parâmetros como a densidade básica, a umidade e a caracterização química da madeira são constantemente estudados para observar seu impacto no carvão vegetal (CANAL et al., 2020; COSTA et al., 2014; PROTÁSIO et al., 2013; RAMOS et al., 2019; SANTOS et al., 2012; SIMETTI; BONDUELLE; SILVA, 2018).

A densidade básica da madeira expressa a quantidade de massa lenhosa contida em um determinado volume (VIDAURRE et al., 2020). Essa é uma característica que apresenta variações entre espécies e no tronco de um mesmo indivíduo arbóreo, no sentido longitudinal e radial, entre cerne e alburno, em madeira juvenil e adulta, no lenho inicial e final e dentro do mesmo anel de crescimento (PÁDUA, 2009). Os valores elevados podem ser ocasionados pela presença de fibras de parede celular mais espessas ou mediante o acréscimo da proporção das fibras em relação aos vasos. No entanto, a redução da densidade pode ser ocasionada pela situação contrária, ou seja, maior proporção dos vasos e/ou fibras de parede celular mais espessa (OLIVEIRA; SILVA, 2003).

A umidade representa a quantidade de água presente no material, além de ser uma característica que apresenta variações entre árvores da mesma espécie, entre cerne e alburno de um tronco, discos retirados em diferentes posições, de acordo com estação do ano e em madeiras com diferentes densidades (LOPES; GARCIA, 2002; SKAAR, 1988). Em geral, as toras de madeira de eucalipto recém-abatidas possuem umidade por volta de 50% a 60% na base úmida, mas, após passar pelo processo de secagem ao ar livre e sem cobertura, elas são entregues para a indústria de processamento com um teor médio (base úmida) de 25% a 35% (EUFRADE-JUNIOR et al., 2021).

Sabe-se que a quantidade de água presente na madeira possui grande influência sobre as propriedades e respostas que esse material apresenta em seus possíveis usos (CRISÓSTOMO et al., 2014). Na perspectiva da produção de carvão vegetal, o alto teor de umidade pode aumentar o tempo de ignição, a taxa de

aquecimento e causar instabilidade na temperatura máxima da pirólise (ARRUDA, et al., 2011). Além disso, caso a taxa de aquecimento seja muito baixa mediante a alta taxa de evaporação da água, a superfície externa da madeira estará sujeita à degradação, enquanto o processo de evaporação da água no interior da madeira ainda acontece (BLASI et al., 2016). Tudo isso pode causar elevação na pressão do interior das células, estando sujeita à ruptura das células de parênquima (ZENG et al., 2017). Isso causará danos nas propriedades físicas e mecânicas da madeira que está no processo e, conseqüentemente, nas propriedades do carvão resultante (MISSIO et al., 2013).

O conteúdo de lignina, holocelulose, extrativos, cinzas e poder calorífico da madeira também são relacionados com o conteúdo energético da biomassa. Madeiras com alto teor de lignina podem ter contribuições significativas no rendimento gravimétrico do processo (ARAÚJO et al., 2016). Em termos de qualidade de biomassa para produção de energia, quanto mais alto o poder calorífico, maior é a energia contida no material (HABITZREITER et al., 2019). Elevados teores de extrativos também se constituem como uma característica vantajosa para a produção de energia, diante do alto poder calorífico desses componentes (BUFALINO et al., 2012; CASTRO et al., 2013).

3.2 Propriedades do carvão vegetal

3.2.1 Rendimento gravimétrico

O rendimento gravimétrico é a relação percentual de peso entre o produto (carvão anidro) e a matéria-prima (madeira anidra), expresso em porcentagem (ALMEIDA, 2019). Segundo Oliveira (1988) o rendimento gravimétrico possui:

- Correlação positiva com o teor de lignina total e teor de extrativos;
- Correlação positiva com massa específica básica da madeira;
- Correlação negativa entre largura e diâmetro dos lumes das fibras.

O aumento do RGC tende a ser obtido pelo controle do processo e por meio da utilização de madeiras mais densas e com maior concentração de lignina (BRITO; BARRICHELO, 1977; NEVES et al., 2011; PEREIRA et al., 2013; TRUGILHO et al., 2001).

3.2.2 Química imediata

O carbono fixo pode ser definido como a quantidade de carbono presente no carvão. O rendimento em carbono fixo apresenta uma relação diretamente proporcional aos teores de lignina, extrativos e massa específica da madeira, e inversamente proporcional ao teor de holocelulose. Assim, há uma correlação direta com o teor de carbono fixo presente na madeira e com o rendimento gravimétrico (OLIVEIRA, 1988). Segundo Carmo (1988), a quantidade de carbono fixo fornecido por unidade de madeira é função da porcentagem de lignina da madeira.

Segundo Oliveira et al. (2010) as propriedades químicas consideradas satisfatórias para o carvão são os maiores teores de carbono fixo, menores teores de substâncias voláteis e cinzas e estão associadas à madeira com altos teores de lignina, para determinadas condições de carbonização, sendo que a temperatura final tem grande influência na qualidade do carvão vegetal. Trugilho e Silva (2001) observaram aumento do poder calorífico com o aumento da temperatura final de carbonização. Segundo os autores, isso ocorreu devido ao teor de carbono fixo também ter aumentado com a elevação da temperatura (TRUGILHO; SILVA, 2001).

De acordo com Soares et al. (2014), o teor de carbono fixo presente no carvão vegetal é a propriedade de maior influência sobre o seu poder calorífico superior, ou seja, o carbono fixo determina a quantidade de energia gerada por unidade de massa de carvão. Para uso siderúrgico, é desejável que o carvão possua elevados teores de carbono fixo (próximo a 75%). Nesse sentido, Asadullah et al. (2010) e Wang et al. (2017) pontuam que se deve considerar o arranjo estrutural do carbono na matriz carbonácea, já que o carvão aromático é menos reativo que o carbono amorfo.

Os materiais voláteis podem ser definidos como substâncias que são desprendidas da madeira, como gases durante a carbonização e/ou queima do carvão. Como fatores que influenciam os materiais voláteis no carvão, destacam-se a temperatura de carbonização, a taxa de aquecimento e a composição química da madeira (CARMO, 1988).

O efeito das matérias voláteis se dá na modificação estrutural do carvão. Logo, a porosidade, o diâmetro médio dos poros, a massa específica e outras características físicas do carvão podem ser alteradas significativamente pela eliminação dos voláteis (BARCELOS, 2007).

A relação entre essas variáveis afeta consideravelmente a estrutura química do carvão vegetal. O aumento no teor de carbono fixo e a conseqüente redução no teor de materiais voláteis resultam em variações, principalmente nos teores de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A concentração de carbono no carvão vegetal, com o aumento da temperatura final de carbonização, está diretamente relacionada à redução nos teores de oxigênio e hidrogênio (DELDICQUE; ROUZAUD; VELDE, 2016; QI et al., 2018). A remoção de alguns grupos funcionais que contêm oxigênio (GFO) afeta algumas características do carvão vegetal.

As cinzas são os materiais inorgânicos presentes no carvão vegetal. De acordo com Lin, Hirato e Horio (1994), a presença de cinzas em elevadas concentrações afeta a queima e pode dificultar algumas rotas energéticas como a gaseificação, em razão das interações entre a fração inorgânica e a matéria combustível, as quais podem resultar na formação de uma camada protetora ao redor da partícula de carvão, reduzindo ou impedindo a sua gaseificação. Ainda, de acordo com os autores, a composição das cinzas é outro fator fundamental ao processo, já que, dependendo da composição química, pode ocorrer a formação de compostos de baixo ponto de fusão (LIN; HIRATO; HORIO, 1994). O elevado teor de cinzas contribui para a redução do poder calorífico, uma vez que a fração mineral não participa do processo de combustão, mas é contabilizada na massa do combustível (PROTÁSIO et al., 2011).

O teor de cinzas do carvão vegetal está diretamente ligado à proporção de materiais minerais na madeira de origem (QUIRINO et al. 2012). Dessa forma, a presença de cinzas compromete a qualidade do carvão vegetal, principalmente quanto ao seu uso na siderurgia, uma vez que causa desgaste no alto forno e pode comprometer a qualidade do ferro-gusa, com conseqüente formação de trincas e fissuras (CARNEIRO et al., 2013; NEVES et al., 2011).

3.3 Espectroscopia no infravermelho próximo

A espectroscopia é uma técnica de levantamento de dados físico-químicos, sendo possível avaliar, observar e estudar as interações de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas de um determinado material. Conforme Skoog e Laery (1992), a espectroscopia produz o espectro a partir de processos em que a radiação é associada aos seus comprimentos de ondas. A

radiação eletromagnética contém um campo elétrico e outro magnético que transmitem energia na forma de ondas (PASQUINI, 2003).

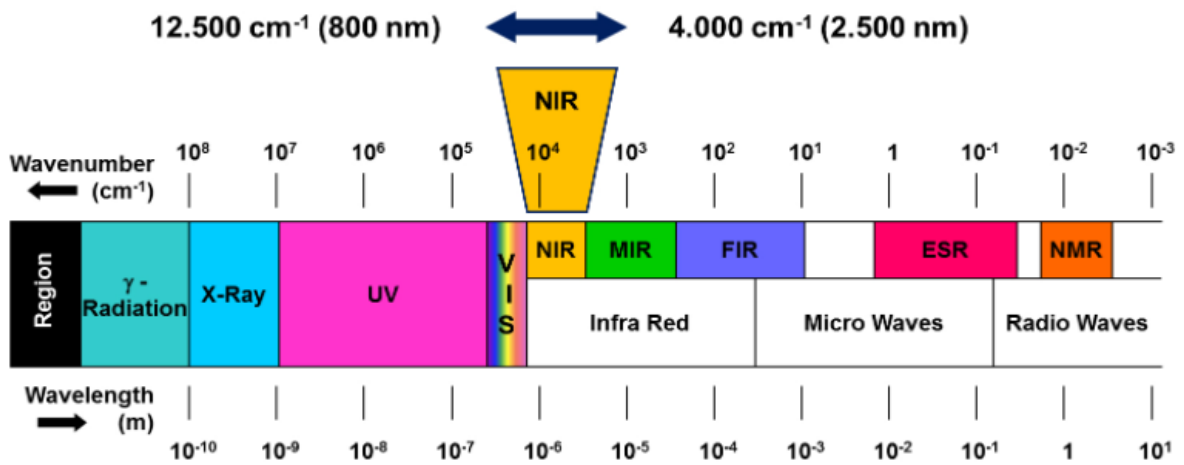
Essa técnica vem sendo amplamente utilizada, por ser rápida, acurada e pode ser utilizada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente, as ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O (HEIN, 2008). A tecnologia de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) caracteriza-se como um método capaz de prever propriedades químicas (PECORARO et al., 2015), mecânicas (KELLEY et al., 2004), físicas (ROSSO et al., 2013) e anatômicas da madeira (HEIN et al., 2012).

Nesse sentido, as técnicas de análise que utilizam a espectroscopia têm recebido destaque, pois a avaliação ocorre através da aplicação da radiação sobre a matéria e, a partir disso, a análise das interações que ocorrem entre elas. A faixa de radiação eletromagnética possui várias regiões de energia que caracterizam diversas técnicas de espectroscopia. Dentre elas, as mais utilizadas são as do infravermelho, infravermelho próximo, visível e ultravioleta (EISBERG; RESNICK, 1986).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) baseia-se na emissão de um feixe de luz sobre a amostra, que, ao absorvê-lo, terá vibrações das ligações químicas dos seus constituintes, o que ocasiona mudanças nas vibrações moleculares intimamente associadas a diferentes estruturas moleculares (ESTOPA et al, 2017).

Nesse caso, Yu et al. (2020) pontuam que a radiação aplicada corresponde ao intervalo de comprimento de onda entre 800 a 2500 nm e número de ondas de 12.500 a 4.000^{-1} (Figura 1). As vibrações moleculares são responsáveis pela absorção de energia nessa região, e os comprimentos de onda em que acontecem as vibrações são em resposta a sua estrutura e composição química (PASQUINI, 2003).

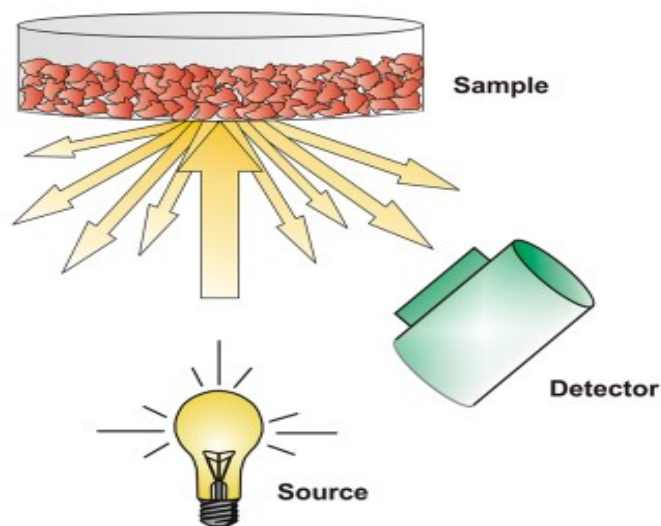
Figura 1 - NIR no espectro eletromagnético.



Fonte: BRUKER, 2021.

Um modo de medição muito utilizado é o da reflexão difusa, em que a luz é refletida e direcionada por um feixe largo e paralelo à superfície da amostra, sendo bem distribuída na esfera por meio de reflexos difusos, conforme ilustrado na Figura 2 (BRUKER, 2021).

Figura 2 - Representação de um espectrofotômetro NIR, com modo reflexão difusa.



Fonte: BRUKER, 2021.

É uma técnica comumente aplicada para avaliação não destrutiva de grande número de amostras, o que faz economizar tempo e reagentes para predições

fundamentadas na composição e ligações químicas da amostra (DIESEL et al., 2014). Contudo, para que essa técnica seja aplicada, são necessárias análises laboratoriais para obtenção de valores de referência para a característica estudada e, assim, possibilitar a geração de um modelo de predição (ESTOPA et al., 2017).

3.4 Carvão vegetal e espectroscopia no infravermelho próximo

As propriedades físicas e químicas do carvão vegetal foram investigadas com técnicas de refletância óptica e espectroscopia de absorção, tendo em vista que são adequadas para análise de amostras sólidas, usando instrumentação comumente disponível. Estudos de refletância óptica mostraram que existe uma correlação direta com a quantidade de luz refletida e a temperatura na qual o carvão é formado (BELCHER; HUDSPITH, 2016; BUSTIN; GUO, 1999; GUO; BUSTIN, 1998; HUDSPITH et al., 2015; ROOS; SCOTT, 2018).

A aplicação da espectroscopia de absorção de infravermelho próximo (NIR) também foi usada para caracterizar a estrutura molecular e os grupos funcionais em materiais carbonizados em laboratório. A medição IR mais conveniente de carvão é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTNIR), que normalmente mede a absorção de vibrações do grupo funcional em região do infravermelho próximo (NIR) entre 780 e 2500 nm ($12.820\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$). (BELCHER et al., 2018; BEZERRA et al., 2015; COSTA et al., 2018; DAVRIEUX et al., 2010; GUO; BUSTIN, 1998; LABBÉ et al., 2006; PYLE et al., 2015; RAMALHO et al., 2017).

Diversos trabalhos foram realizados utilizando espectroscopia de infravermelho próximo para determinar as melhores temperaturas de carbonização do carvão. Com isso, os resultados encontrados foram indicados para aplicações industriais ou comerciais (COSTA et al., 2018; LABBÉ et al., 2006; MONTEIRO et al., 2010; TINTNER et al., 2018). Mudanças na assinatura espectral da madeira em função da temperatura de pirólise têm sido exploradas em diversos estudos (BEZERRA et al., 2015; COSTA et al., 2018; DAVRIEUX et al., 2010; GOSLING et al., 2019; GUO; BUSTIN, 1998; LABBÉ et al., 2006; RAMALHO et al., 2017).

Logo, percebe-se ausência de artigos que realizam experimentações com materiais colhidos em chão de fábrica. Apresentam-se apenas estudos realizados com carvão vegetal comercial e usos industriais. Em relação à análise quantitativa,

existem poucos trabalhos realizados com carvão vegetal comercial (COSTA et al., 2019) e classificação do carvão entre espécies (DAVRIEUX et al., 2010; RAMALHO et al., 2017). Notou-se que existem apenas poucos estudos que se dedicam a esse aspecto. Destacam-se Labbé et al. (2006), Andrade et al. (2012) e Costa et al. (2018).

Considerando que o carvão é uma substância complexa, diversa e heterogênea, a atribuição e quantificação de grupos funcionais individuais para bandas específicas não fornece uma descrição precisa de sua composição, características e seu desempenho na combustão. Para isso, o espectro completo deve ser considerado como um todo, o que envolve o manuseio de milhares de variáveis. A combinação de materiais complexos e a necessidade de determinações rápidas, confiáveis, exatas e precisas têm motivado os pesquisadores a desenvolver e usar métodos de calibração multivariados, como a regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) (TESCH et al., 1992).

3.5 Construção dos modelos preditivos

Para se utilizar a técnica NIR a fim de realizar previsões qualitativas e quantitativas de materiais, é necessário aplicar o princípio da comparação de resultados, em que se determinam os parâmetros das amostras com as análises convencionais de laboratório e os associam com os dados espectrais gerados pelo espectrômetro (VIANA, 2008).

Assim, o objetivo do processo de calibração é produzir um modelo que melhor represente ou relacione as informações obtidas através da utilização dos métodos convencionais, que são fixados como uma referência, com os dados espectrais (PANTOJA, 2006). Utilizando a equação de calibração, é possível prever, com bom grau de confiabilidade, propriedades de amostras provenientes da população que até então não foram avaliadas (ARRIEL, 2017).

A obtenção das informações dos espectros é realizada utilizando técnicas da estatística multivariada. Hein et al. (2017) abordam que, em estudos qualitativos, a análise de componentes principais (PCA) possui destaque de aplicação e, nos estudos quantitativos e qualitativos, a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) é a técnica mais utilizada.

Análise de componentes principais (PCA) é um método quimiométrico que

objetiva reduzir a quantidade de variáveis originais e, para isso, ela identifica quais são as principais propriedades contidas nos espectros e as separa em pequenos agrupamentos com propriedades semelhantes, que são chamados de componentes principais (SANDAK et al., 2016).

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) é aplicada para obtenção de informações quantitativas, a partir de dados espectrais. Sua aplicação maximiza a covariância entre os dados de entrada e saída, resultando em um modelo que exprime a relação entre as variáveis latentes, que pode ser linear ou não (HEIN, 2008).

Após o processo de calibração, é necessário obter conhecimento acerca da acurácia da calibração do modelo, através da validação. Os processos de validação mais aplicados na técnica NIRS são a validação externa e a validação cruzada (ARRIEL, 2017). Para validação externa, utilizam-se dados que se diferem do conjunto de dados de calibração. No caso da aplicação da validação cruzada, utiliza-se o mesmo banco de dados da calibração (SOTELO, 2006).

A PLS-R é um método de regressão baseado em todas as informações espectrais, usado para classificação de grupos, que combina as propriedades da regressão PLS com o poder de discriminação de uma técnica de classificação (FU et al., 2009).

3.6 Aprendizado de máquina

O aprendizado de máquina (ML), como um subcampo da Inteligência Artificial, está posicionado como uma abordagem de previsão capaz de considerar um elevado número de variáveis de direção e interações complexas entre essas variáveis. Esses modelos de ML são capazes de aprender com os dados, prever e generalizar, sem serem explicitamente programados para isso (SAMUEL, 1959).

Desde o advento da Inteligência Artificial, os algoritmos de aprendizagem de máquinas vêm sendo utilizados, ganhando mais força depois dos anos 80, para fazer operações referentes à classificação e à predição (BARBOSA, 2013; FACELI et al., 2011).

O aprendizado de máquina, ou ML, é uma abordagem que utiliza algoritmos e técnicas computacionais para permitir que um sistema ou modelo "aprenda" com dados e tome decisões com base nessa aprendizagem, sem ser explicitamente

programado para tarefas específicas. O uso do ML se justifica pelo fato de que essa abordagem pode ser particularmente eficaz na classificação e previsão de materiais lignocelulósicos e seus componentes químicos. Algoritmos clássicos de ML, como máquina vetorial de suporte (SVM), árvore de decisão (DT) e floresta aleatória (RF), têm sido aplicados com sucesso em estudos anteriores (DAASSI-GNABA et al., 2018; EHRHART et al., 2021; GAO et al., 2022; GU et al., 2010; SOUZA et al., 2020; XING et al., 2019), para abordar desafios de classificação e previsão relacionados a esses materiais e componentes químicos.

O SVM é uma técnica linear supervisionada, que pode ser empregada para classificação e regressão para lidar com conjuntos de dados não lineares. No SVM, a ideia principal é construir um hiperplano em um espaço de alta dimensionalidade que seja capaz de separar diferentes classes. Para conjuntos de dados lineares compostos por amostras de duas classes, o hiperplano é definido como aquele cuja distância das amostras nos limites das classes é maximizada (BURGES, 1998). As amostras no limite de cada classe que são usadas para construir o hiperplano são chamadas de vetores de suporte, e a função classificadora $g(x)$ é usada para decidir qual a classe de uma amostra (VAPNIK, 1998).

O SVR é derivado da SVM, que originalmente define o hiperplano para resolver tarefas de classificação e, em seguida, estende-se para resolver problemas mais complexos, como a regressão (AWAD et al., 2015)

Vapnik et al. (2000) relatam a SVM como um novo método de aprendizado de máquina para regressão e classificação, o que poderia prevenir a ocorrência de subaprendizagem e superaprendizagem. Este se mostra adequado para conjuntos de dados com pequeno número de variáveis; por isso, sempre usado com análise de componentes principais (PCA).

Entretanto, os algoritmos de ML possuem parâmetros específicos que devem ser configurados para a realização da etapa de treinamento. Os modelos de ML não produzem resultados ótimos sem que estes parâmetros sejam apropriadamente configurados, necessitando de métodos de busca que minimizem o erro do modelo (BERGSTRÄSSER; BENGIO, 2012).

4 ARTIGO

4.1. Artigo 1 - Estimativa de parâmetros da qualidade do carvão vegetal, utilizando técnica NIRS e aprendizado de máquina

RESUMO

Os setores que incorporam o uso de carvão vegetal em seus processos industriais devem investir em caracterização desse material, à medida que a busca por métodos ágeis e precisos, especialmente no ambiente de chão de fábrica, se intensifica. Entre as tecnologias aplicadas, destacam-se a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e o aprendizado de máquina. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos multivariados e de aprendizado de máquina para estimar as propriedades químicas imediatas do carvão vegetal, que incluem teor de carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade. Para a construção do modelo NIR, utilizaram-se amostras de carvão de três clones pertencentes ao gênero *Eucalyptus*, produzidas no sistema de fornos-fornalha da UFMG e provenientes de empresas privadas. Coletaram-se espectros nas superfícies transversal e tangencial das peças de carvão vegetal e determinaram-se os valores das características, por meio de técnicas de laboratório convencionais. A partir desses dados, foram desenvolvidos os modelos, empregando tanto a técnica dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) quanto a regressão de Vetor de Suporte (SVR). Durante a etapa de validação, os modelos demonstraram ajustes satisfatórios, com ênfase na superfície tangencial. Para o parâmetro de umidade, matéria volátil e carbono fixo, os modelos PLS atingiram valores de R^2 de 89,52%, 88,8% e 94,09%, respectivamente, além de apresentarem baixos valores de RMSE, altos RPD e um número apropriado de variáveis latentes. Os modelos SVR também obtiveram resultados expressivos na superfície tangencial, com R^2 de 95,57% para umidade, 90,48% para matéria volátil e 95,10% para carbono fixo. No entanto, é importante ressaltar que os modelos de cinzas não atingiram significância, com um R^2 inferior a 1%. A aplicação da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, especialmente em conjunto com o aprendizado de máquina, revelou-se altamente promissora. Além disso, a superfície tangencial do carvão vegetal destacou-se como a mais adequada para a determinação dos teores de material volátil, carbono fixo e umidade em ambientes de produção de energia no chão de fábrica

Palavras-chave: SVR; PLS-R; Cadeia de suprimentos; Análise rápida.

ABSTRACT

Sectors that incorporate the use of charcoal in their industrial processes must invest in the characterization of this material, as the search for agile and precise methods, especially in the factory floor environment, intensifies itself. Among the technologies applied, it stands out near-infrared spectroscopy (NIR) and machine learning. In this context, the objective of this study was to develop multivariate and machine learning models to estimate the immediate chemical properties of charcoal, which include fixed carbon content, volatile matter, ash and moisture. To build the NIR model, they were used charcoal samples from three clones belonging to the Eucalyptus genus, produced in the UFMG oven -furnace system and from private companies. They were collected spectra on the transverse and tangential surfaces of the charcoal pieces and the we determined values of the characteristics using conventional laboratory techniques. From this data, models were developed, using both the Partial Least Squares (PLS) technique and Support Vector regression (SVR). During the validation stage, the models demonstrated satisfactory adjustments, with emphasis on the tangential surface. For the moisture, volatile matter and fixed carbon parameters, the PLS models achieved R^2 values of 89.52%, 88.8% and 94.09%, respectively, in addition to presenting low RMSE values, high RPD and an appropriate number of latent variables. The SVR models also obtained impressive results on the tangential surface, with R^2 of 95.57% for moisture, 90.48% for volatile matter and 95.10% for fixed carbon. However, it is important to highlight that the ash models did not reach significance, with a R^2 of less than 1%. The application of the near-infrared spectroscopy technique, especially in conjunction with machine learning, has proven to be highly promising. Furthermore, the tangential surface of charcoal stood out as the most suitable for determining the contents of volatile material, fixed carbon and moisture in energy production environments on the factory floor.

Keywords: SVR; PLS-R; Supply chain; quick analysis.

4.2 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é matéria-prima empregada em diversas cadeias, o que posiciona o Brasil como o maior produtor e consumidor mundial dessa fonte (IBÁ, 2021). Os insumos derivados de árvores cultivadas, como o carvão vegetal, substituem insumos de fontes fósseis, contribuindo para a redução nas emissões de gases do efeito estufa pela indústria siderúrgica, na produção do aço verde, fazendo com que o setor cumpra, de maneira indireta, seus compromissos ambientais.

A análise das propriedades do carvão vegetal é extremamente importante para comercialização, otimização da combustão e redução da poluição. Geralmente, a avaliação inclui a estimativa da química imediata (carbono fixo, matéria volátil e teor de cinzas), do poder calorífico e do teor de umidade (ASTM D1762-84, SHETA et al., 2019). O material volátil é um componente gasoso liberado no decurso da pirólise do carvão, após a remoção da umidade da madeira. O teor de cinzas é o resíduo depois que o carvão é completamente queimado, até peso constante sob certas condições. A umidade refere-se à água livre no carvão, e o carbono fixo é a quantidade desse elemento que resta no material após a remoção de umidade, matéria volátil e cinzas (ARISANTI et al., 2018; ASTM D1762-84).

Por isso, é estritamente necessário desenvolver uma abordagem rápida para a análise das propriedades do carvão, pois os métodos usualmente empregados que determinam as variáveis anteriormente citadas demandam tempo, esforço, aptidão técnica e custos elevados. E, em virtude dos inúmeros fatores associados, pode-se gastar horas ou dias para a obtenção dos resultados e confecção de relatórios. (ANDRADE et al., 2012; SHETA et al., 2019).

A espectroscopia de refletância no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica para análise rápida da estrutura molecular, porque a informação coletada é derivada principalmente das bandas harmônicas e combinadas, geradas pela vibração molecular (OZAKI et al., 2012) e pode ser utilizada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente as ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O (PASQUINI et al., 2003, HEIN, 2008). A tecnologia NIRS surge como um método que pode ser considerado não destrutivo, capaz de prever propriedades químicas (PECORARO et al., 2015), mecânicas (KELLEY et al., 2004), físicas (ROSSO et al., 2013) e anatômicas da madeira (HEIN et al., 2012).

Pesquisas com o uso da técnica NIRS foram realizadas para determinar as temperaturas de carbonização do carvão, encontrando várias aplicações industriais ou comerciais (LABBÉ et al., 2006; COSTA et al., 2018; MONTEIRO et al., 2010; TINTNER et al., 2018). As mudanças que ocorrem na assinatura espectral da madeira em função da temperatura de pirólise têm sido exploradas em diversos estudos (BEZERRA et al., 2015; COSTA et al., 2018; DAVRIEUX et al., 2010; GOSLING et al., 2019; GUO, 1998; LABBÉ et al., 2006; RAMALHO et al., 2017).

O aprendizado de máquina, ou ML, é uma abordagem que utiliza algoritmos e técnicas computacionais para permitir que um sistema ou modelo "aprenda" com dados e tome decisões com base nessa aprendizagem, sem ser explicitamente programado para tarefas específicas. O aplicativo Regression Learner treina modelos de regressão para prever dados, procurando, de forma automatizada ou não, o melhor tipo de modelo de regressão, incluindo regressão linear, árvores de regressão, regressão Gaussiana, máquinas de vetor de suporte, conjuntos de árvores de regressão e modelos de regressão de rede neural (PALUSZEK, 2022). O uso do ML se justifica pelo fato de que essa abordagem pode ser particularmente eficaz na classificação e previsão de materiais lignocelulósicos e seus componentes químicos. Algoritmos clássicos de ML, como máquina vetorial de suporte (SVM), árvore de decisão (DT) e floresta aleatória (RF), têm sido aplicados com sucesso em estudos anteriores (DAASSI-GNABA et al., 2018; EHRHART et al., 2021; GAO et al., 2022; GU et al., 2010; SOUZA et al., 2020; XING et al., 2019) para abordar desafios de classificação e previsão relacionados a esses materiais e componentes químicos. A PLS estabelece as relações entre informações contidas nos espectros e as características de interesse, o algoritmo de máquina de vetor de suporte define o hiperplano para resolver tarefas de classificação e, em seguida, estende-se para resolver problemas mais complexos, como a regressão (AWAD et al., 2015.)

Percebe-se ausência de estudos que realizem experimentações com carvão vegetal amostrado em chão de fábrica. Logo, objetivou-se estabelecer modelos multivariados e de aprendizado de máquina para estimar a química imediata (carbono fixo, materiais voláteis, cinzas e umidade). Uma vez que tais parâmetros podem ser utilizados para determinar a qualidade do carvão, é de interesse a predição dessas variáveis em um curto espaço de tempo, para corroborar ganhos na cadeia de produção.

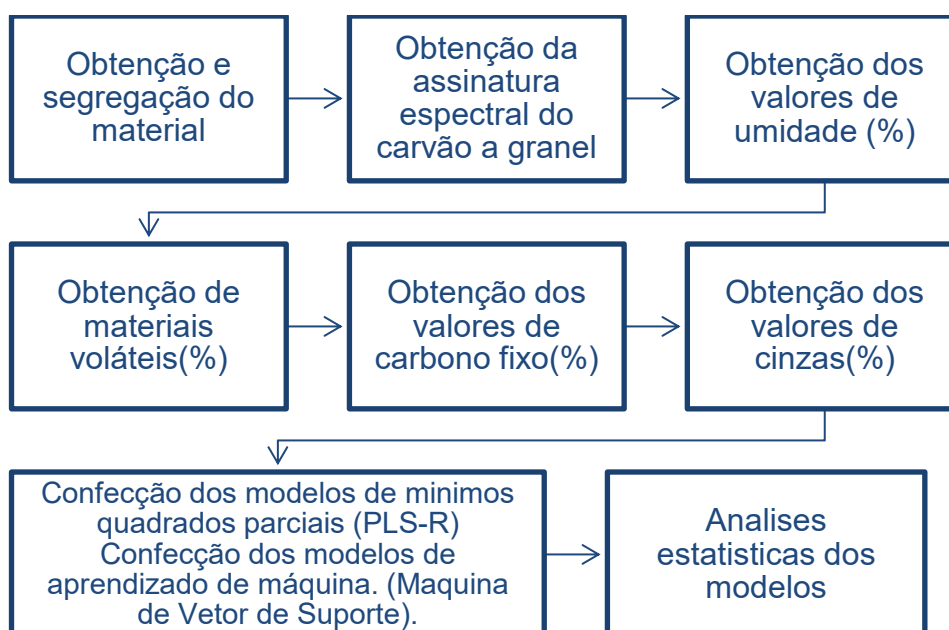
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Descrição do material utilizado

O carvão vegetal utilizado foi proveniente de duas fontes de doação. A primeira consistiu de carvões produzidos em fornos do projeto siderurgia sustentável (SIDSUS), localizados no Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em parceria com o Programa das Nações Unidas (PNUD). Já a segunda fonte de carvões vegetais foi obtida em empresas privadas que possuem unidades de carbonização do carvão vegetal na região Norte de Minas Gerais.

Tanto o material proveniente do SIDSUS quanto o de empresas privadas foram coletados de maneira aleatória em pilhas de carvão vegetal e encaminhados ao Laboratório da Serraria e Marcenaria da UFMG. O material genético em questão corresponde aos clones GG1923 = *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, AEC 224 = *Eucalyptus urophylla*, I144 = *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, sendo o clone 1 = GG1923, clone 2 = AEC224 e clone 3 = I144, respectivamente, provenientes das detentoras SIDSUS, GERDAU e GELF. O fluxograma abaixo (Figura 3) representa os procedimentos realizados após o recebimento do material.

Figura 3 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Do autor, 2023.

4.3.2 Determinação convencional da química imediata

As análises do carvão vegetal foram realizadas utilizando a norma ASTM D1762-84. Para isso, separaram-se 180 amostras, sendo 60 de cada produtor, buscando variabilidade amostral.

O carvão vegetal foi moído com o auxílio de um pistilo de porcelana. Posteriormente, todas as amostras foram passadas em peneiras de 60 e 40 mesh, utilizando o material retido na peneira de 40 mesh. Após moagem, pesou-se 1g do carvão vegetal levado em estufa a 103 °C +- 2 °C por 2 horas. A umidade foi então calculada:

$$U\% = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad \text{Equação 1,}$$

sendo U a umidade (%), Mu a massa úmida (g) e Ms a massa seca (g).

Para a análise dos materiais voláteis, inicialmente aqueceu-se a mufla a 950°C ± 10°C. Posteriormente, adicionou-se a massa seca do carvão moído e livre de umidade em um cadinho de porcelana tampado. Em seguida, ele foi inserido na mufla com a porta aberta, permanecendo por 2 min na borda externa do forno, e então por 3 min na borda interna. Por último, as amostras foram movidas para a parte traseira do forno por 6 min, já com a porta da mufla fechada. Ao final, a amostra foi retirada e colocada em dessecador para ser resfriada durante 30 min, sendo finalmente pesada em balança analítica. O teor de matérias voláteis do carvão vegetal foi calculado pela equação 2 abaixo:

$$Mv = \frac{Ms - Mf}{Ms} \times 100 \quad \text{Equação 2,}$$

em que MV = Teor de matérias voláteis, em %; Ms = Massa inicial da amostra seca em estufa, em g; Mf = Massa final da amostra, em g. A determinação do teor de matérias voláteis do carvão foi feita em duplicata e a análise foi repetida quando os resultados diferiram entre si em valores relativos superiores a 2%.

Para obtenção dos valores de cinzas, 1g do carvão foi moído, peneirado, colocado no cadinho de porcelana e levado a uma mufla, previamente aquecida, a 750°C ± 10°C, por um período de seis horas, até a sua completa calcinação. A amostra foi retirada e deixada para esfriar no dessecador por 30 min, sendo então pesada. O teor de cinzas do carvão vegetal foi calculado pela equação 3:

$$CZ = 100x\left(\frac{MS}{MR}\right) \quad \text{Equação 3,}$$

em que CZ = Teor de cinzas no carvão, em %; Mr = Massa do resíduo (cinzas), em g; Ms = Massa da amostra seca em estufa (1 g).

A determinação do teor de cinzas do carvão foi feita em triplicata e as análises repetidas quando os resultados diferiram entre si em valores relativos superiores a 5%. O teor de carbono fixo é uma medida indireta e foi calculado pela equação 4:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad \text{Equação 4,}$$

em que CF = Teor de carbono fixo, em %; CZ = Teor de cinzas no carvão, em %; MV = Teor de matérias voláteis, em %

4.3.3 Aquisição espectral

A aquisição dos espectros e o desenvolvimento dos modelos seguiram a norma técnica ASTM 1655-05 (Práticas Padrão para Análises Quantitativas Multivariadas por Infravermelho). Para a obtenção dos espectros NIR, utilizou-se o espectrofotômetro FT-NIR TANGO em sua faixa espectral de 12.500 a 4.000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} , no modo de reflexão difusa. O *software* utilizado para coleta dos dados foi o OPUS 7.8. Em cada amostra de carvão vegetal, coletou-se espectro da superfície transversal e tangencial, totalizando 2 espectros por amostra; logo, 360 espectros totais.

A coleta foi realizada em uma sala com temperatura e umidade relativa controladas, para garantir que esses fatores não interferissem na assinatura espectral das amostras. Para a calibração do modelo de regressão, empregaram-se os *softwares*: Opus 7.8, e Matlab + Regression Learner.

4.3.4 Calibração e validação dos modelos

As técnicas utilizadas para a construção de modelos foram: Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Regressão de Vetor de Suporte (SVR).

Os modelos oriundos dos PLS foram ajustados com o número de variáveis latentes (Rank) necessário para fornecer o melhor ajuste. Antes das calibrações, foi

necessária a aplicação de tratamentos matemáticos espectrais.

Para os modelos oriundos da SVR, os valores de pesos matemáticos foram determinados automaticamente pelo aplicativo Regression Learner do MatLab.

Para a validação dos modelos de calibração de cada propriedade, utilizou-se a calibração cruzada, pelo método *leave one out* (deixe um de fora), sendo os mesmos espectros aplicados no processo de calibração. No experimento, amostras consideradas anômalas, com alto “leverage” e alta variância residual, visivelmente distintas das demais, foram detectadas e tratadas como *outliers*, posteriormente sendo excluídas do modelo.

4.3.5 Critérios de seleção dos modelos

Para desenvolvimento dos modelos calibrados para predição, foram adotados os critérios de seleção tratados a seguir.

Utilizou-se a técnica de análise de componentes principais (PCA), para investigar as principais propriedades contidas nos espectros e as separar em agrupamentos com semelhanças únicas. A partir de sua aplicação, foi possível separar 108 amostras correlatas, que serão utilizadas para a confecção de modelos de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS-R) e regressão da máquina de vetor de suporte (SVR), totalizando 216 espectros usados (um espectro por superfície transversal e tangencial).

- Coeficiente de determinação (R^2) com valores mais próximos de 1, calculado de acordo com a equação 5:

$$R^2 = \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \underline{y})^2} \right] \quad \text{Equação 5,}$$

em que y_i é valor conhecido do constituinte de interesse da amostra i ; \hat{y} é valor estimado do constituinte de interesse da amostra i , estimado usando a calibração; n é o número de amostras utilizadas para o desenvolvimento da calibração.

- Erro Quadrático Médio calibração e validação (RMSE), com valores mais próximos de zero, calculando-se de acordo com a equação 6:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} * \sum_{i=1}^n (\underline{y}_i - \hat{y}_i)} \quad \text{Equação 6}$$

- Número de variáveis latentes (Rank) com o menor valor possível, porém adequado para cada modelo, ajustado pelo *software*;
- Bias da validação, que é o de desvio sistemático entre o valor real e o predito, sendo que quanto menor for, melhor é o modelo, calculando-se de acordo com a equação 7:

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^n (y - \hat{y})}{N} \quad \text{Equação 7}$$

- Relação de desempenho do desvio (RPD), sendo os melhores valores acima de 1,5, calculada de acordo com a equação 8:

$$RPD = \frac{SD}{RMSE} \quad \text{Equação 8,}$$

sendo: *SD* desvio padrão da amostra e *RMSE* e a raiz quadrática do erro médio.

O RMSE calculado com os dados calibrados da validação cruzada *RMSEcv* mede a eficiência do modelo de calibração cruzada na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas, diferente das amostras que compõem o lote de calibração.

4.4 RESULTADOS

4.4.1 Química imediata do carvão vegetal

A química imediata foi realizada buscando o mínimo de erros devidos às incertezas do processo. A Tabela 1 apresenta a análise exploratória dos dados.

Tabela 1 - Estatísticas descritivas da Análise Química Imediata.

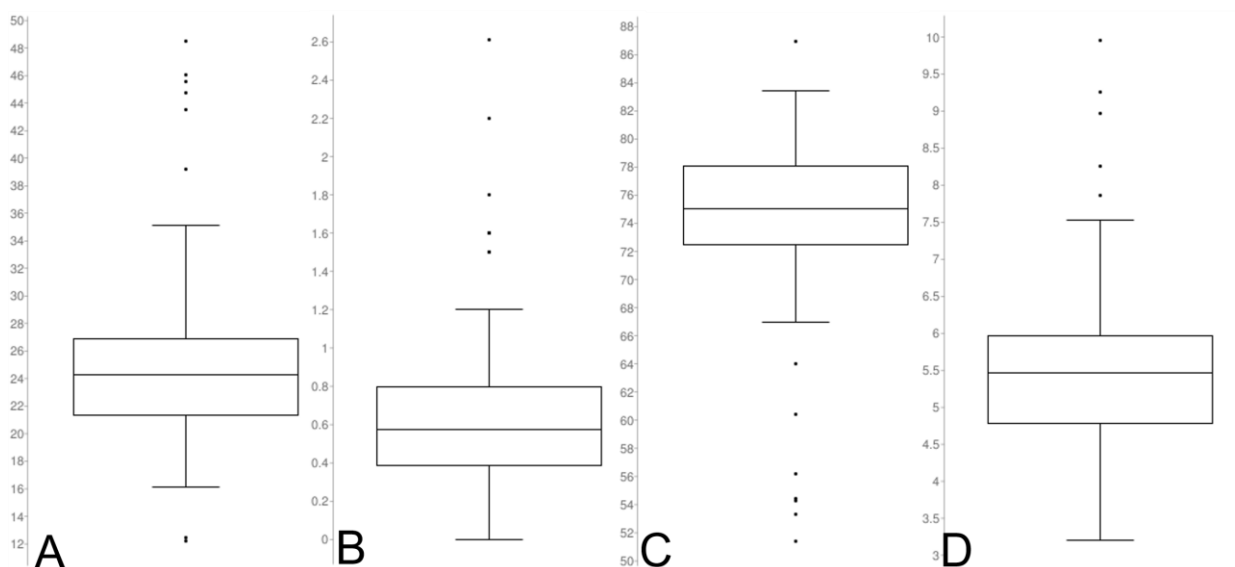
	MÉDIA	Máximo	Mínimo	DESV.PAD
TMV (%)	25.04	48.48	12.48	6.34
TCZ (%)	0.65	2.61	0.10	0.44
CF (%)	74.30	86.92	51.42	6.24
U (%)	5.54	9.95	3.21	1.13

Nota: sendo TMV Teor de Materiais Voláteis, TCZ Teor de Cinzas, CF Carbono Fixo e U Umidade.

Fonte: Do Autor, 2023.

A Figura 4 contém a ilustração em boxplot da estatística individual por variável obtida pela análise de química imediata do carvão vegetal.

Figura 4 - Boxplot dos resultados da Química Imediata do carvão vegetal.



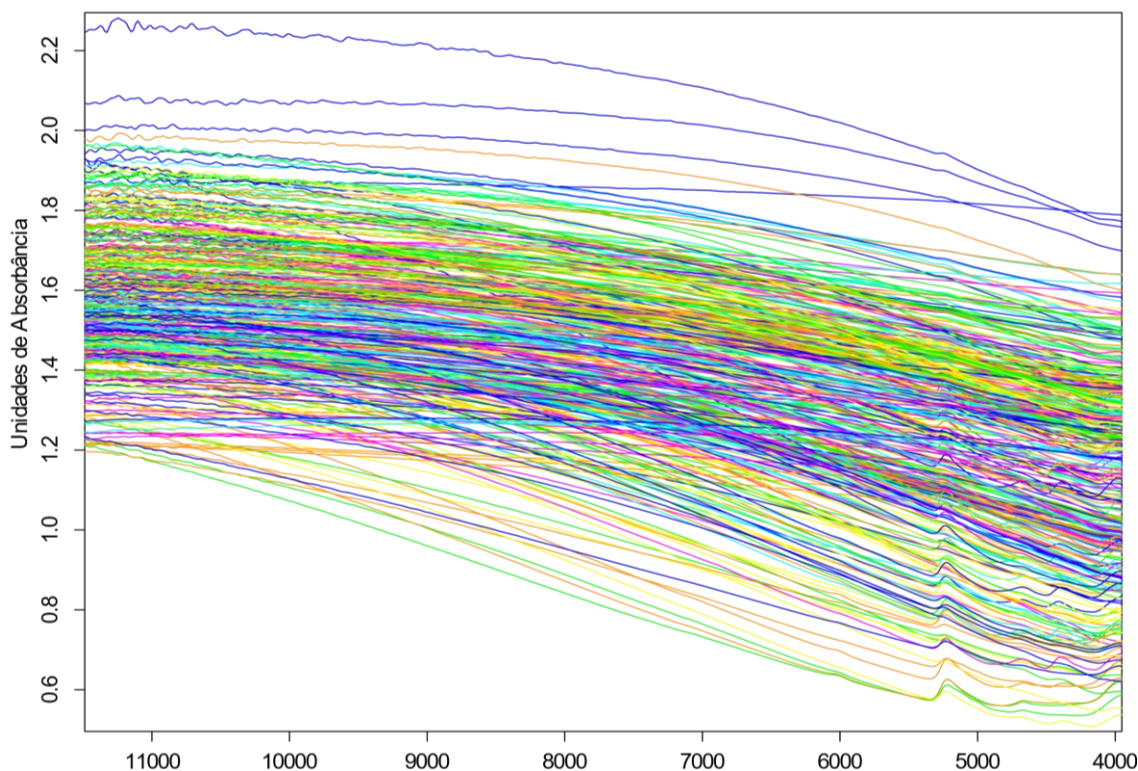
Nota: sendo A Materiais Voláteis, B Cinzas, C Carbono Fixo e D Umidade.

Fonte: Do Autor, 2023.

4.4.2 Assinaturas espectrais

As assinaturas espectrais brutas obtidas através da esfera de integração no FT-NIR TANGO são esboçadas na Figura 5.

Figura 5 - Espectros brutos do carvão vegetal.



Fonte: Do Autor, 2023.

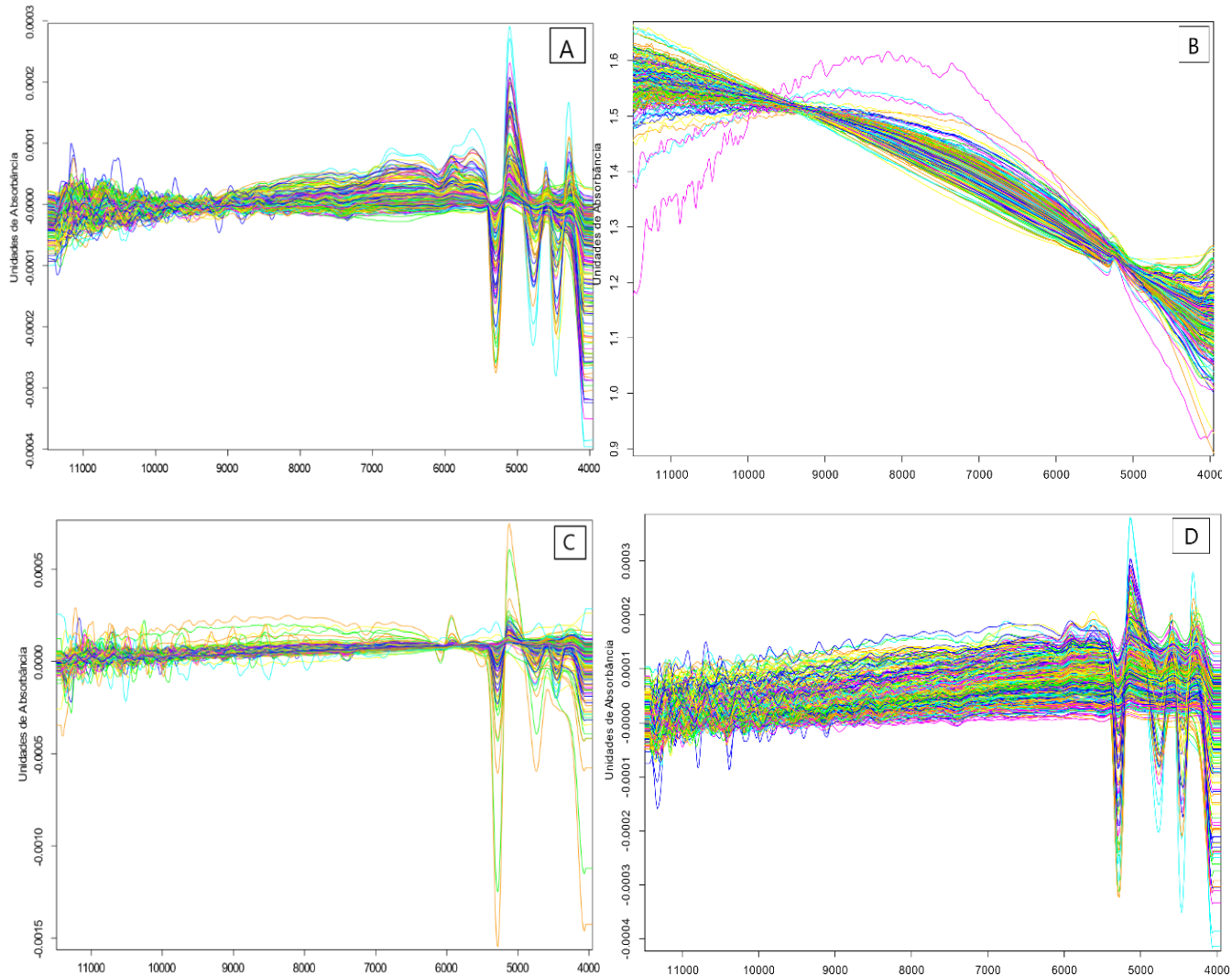
Enquanto realizou-se a construção dos modelos de regressão dos mínimos quadrados parciais PLS-R, observou-se que os tratamentos matemáticos que apresentaram melhores resultados foram os dispostos na Tabela 2, e os espectros com o respectivo tratamento matemático estão evidenciados na Figura 6.

Tabela 2 - Tratamentos matemáticos que apresentaram melhores resultados da calibração e validação dos modelos.

Superfícies	Variáveis (%)	Tratamento
Transversal	TMV	Primeira Derivada + Subtração Da Linha Reta
	CF	Correção De Espalhamento Multiplicativo
	U	Primeira Derivada + Correção De Espalhamento Multiplicativo
	C	*
Tangencial	TMV	Primeira Derivada
	CF	Primeira Derivada
	U	Primeira Derivada + Correção De Espalhamento Multiplicativo
	C	*

Fonte: Do Autor, 2023.

Figura 6 – Tratamentos matemáticos aplicados aos espectros.



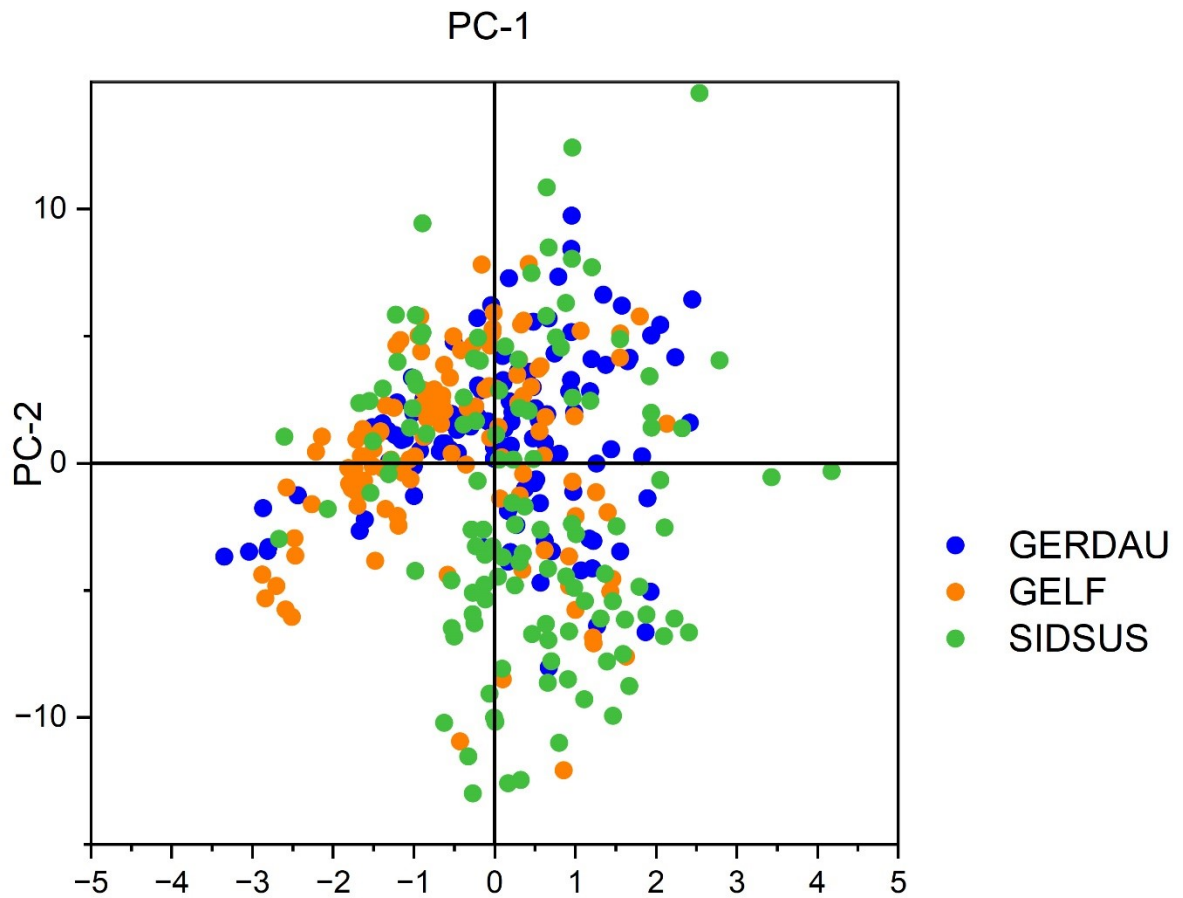
Nota: **A** - Primeira Derivada + Subtração da Linha Reta **B** - Correção de Espalhamento Multiplicativo **C** - Primeira Derivada + Correção de Espalhamento Multiplicativo **D**- Primeira Derivada.

Fonte: Do Autor, 2023.

4.4.3 Análise de componentes principais

Na Figura 7, encontra-se a análise de componentes principais (PCA) das amostras totais, sem tratamentos matemáticos.

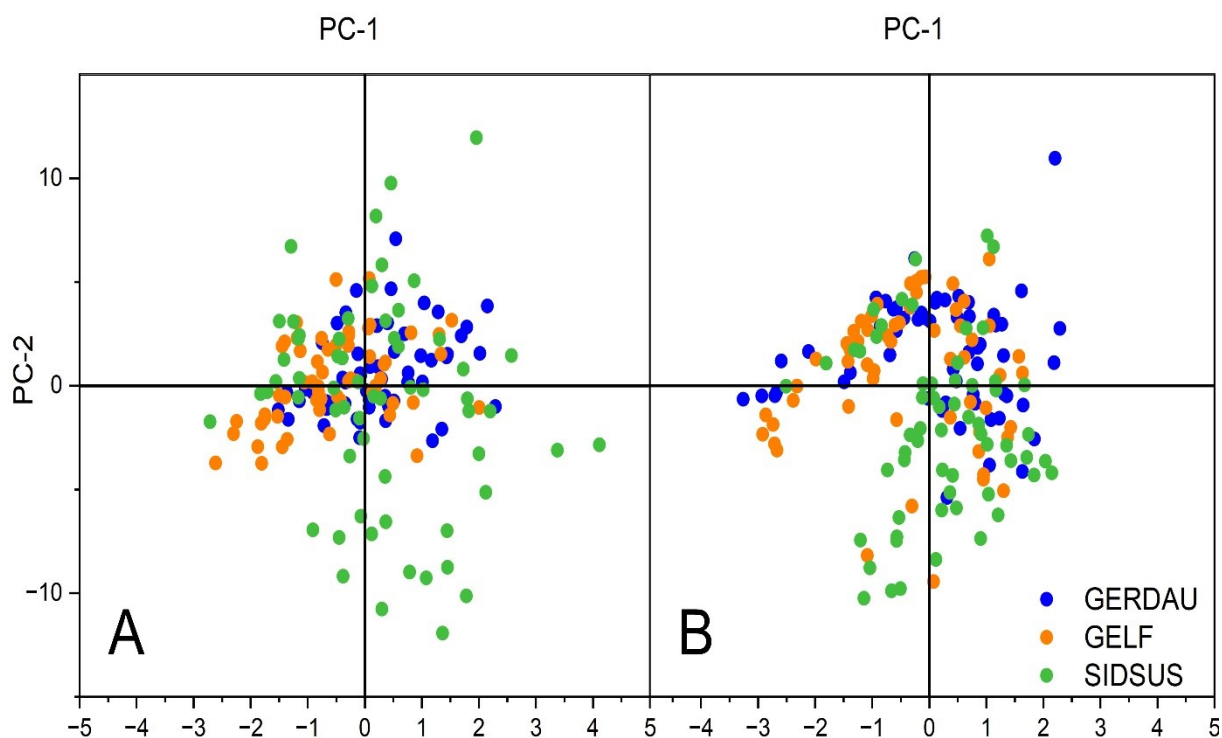
Figura 7 - Análise de componentes principais (PCA) aplicada aos espectros NIR das amostras obtidos nas superfícies transversal e tangencial do carvão vegetal.



Fonte: Do Autor, 2023.

Observa-se, na PCA da Figura 7, que a componente principal 1 (PC-1) explicou 92% da variação e a componente principal 2 (PC-2) esclareceu 7% da variação.

Figura 8 - Análise de componentes principais (PCA) separados nas duas superfícies do carvão vegetal



Sendo superfície tangencial (A) e superfície transversal (B).

Fonte: Do Autor, 2023.

4.4.4 Modelos de Regressão

Após o processamento e a construção dos modelos de regressão pela técnica de mínimos quadrados parciais (PLS-R) e os resultados da regressão de vetor de suporte (SVR), obtiveram-se os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Durante a construção dos modelos, observou-se a presença de apenas 3 dados considerados *outliers*, que então foram removidos do processo de construção.

Tabela 3 - Resumo dos resultados dos encontrados com a aplicação da Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais.

Superfícies	VARIÁVEIS (%)	PROCESSAMENTO MATEMÁTICO	REGIÃO DE MAIOR CONTRIBUIÇÃO (cm ⁻¹)	Rank	R ² (%)	RMSE cv	RPD	BIAS
TRAN	TMV	1 D + subtração da linha reta	6800 a 6096, 5024 a 4592	3	62.96	3.29	1.64 0	0.022 4
	CF	Correção de espalhamento multiplicativo	8408 a 6096, 5456 a 4848	5	56.23	3.33	1.51 0	0.097 6

	U	1 D + correção de espalhamento multiplicativo	9000 a 6096, 5456 a 4240	8	75.04	0.44	2.00 0	0.015 5
	C	*	*	*	*	*	*	*
TAN	TMV	1 D + subtração da linha reta	4240 - 4608	6	88.80	1.91	2.99 0	- 0.022 3
	CF	1 D	4240 - 5472	9	94.09	1.26	4.11 0	0.010 6
	U	1 D + correção de espalhamento multiplicativo	8448 a 7488, 5184 a 4240	7	89.52	0.29	3.09 0	- 0.007 2
	C	*	*	*	*	*	*	*

Sendo TRAN a superfícies transversal, TAN a superfície Tangencial, TMV Teor de Materiais Voláteis, TCZ Teor de Cinzas, CF Carbono Fixo e U Umidade, 1 D Primeira Derivada, Rank Variáveis Latentes, RMSEcv Raiz quadrada do erro médio da validação cruzada, RPD Relação de desempenho dos desvios, BIAS é o de desvio sistemático entre o valor real e o predito, * valores não apresentados $R^2 < 1$.
Fonte: Do Autor, 2023.

Tabela 4 - Resumo dos resultados encontrados com a aplicação da Regressão de Vetor de Suporte.

Superfícies	VARIÁVEIS (%)	PROCESSAMENTO MATEMÁTICO	REGIÃO ESPECTRAL UTILIZADA	R ² (%)	RMSEcv	RPD	BIAS
TRAN	TMV	1 D + subtração da linha reta	9000 a 4000	78.05	2.53	2.13 4	0.017 3
	CF	Correção de espalhamento multiplicativo	9000 a 4000	66.88	2.89	1.73 8	0.084 8
	U	1 D + correção de espalhamento multiplicativo	9000 a 4000	87.42	0.31	2.81 9	0.011 0
	C	*	9000 a 4000		*	*	*
TAN	TMV	1 D	9000 a 4000	90.48	1.76	3.24 1	- 0.020 8
	CF	1 D	9000 a 4000	95.11	1.15	4.52 0	0.009 2
	U	1 D + correção de espalhamento multiplicativo	9000 a 4000	95.57	0.19	4.75 3	- 0.004 7
	TMV	*	*	78.05	*	*	*

Sendo TRAN a superfície Transversal, TAN a superfície Tangencial, TMV Teor de Materiais Voláteis, TCZ Teor de Cinzas, CF Carbono Fixo e U Umidade, 1 D Primeira Derivada, RMSEcv Raiz quadrada do erro médio da validação cruzada, RPD Relação de desempenho dos desvios, BIAS é o de desvio sistemático entre o

valor real e o predito, * valores não apresentados $R^2 < 1$.

Fonte: Do Autor, 2023.

Após calibração dos modelos, construiu-se um gráfico de dispersão, conforme apresentado abaixo, nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Gráfico de dispersão da PLS-R e SVR da validação cruzada, para os materiais voláteis (TMV) e carbono fixo (CF)

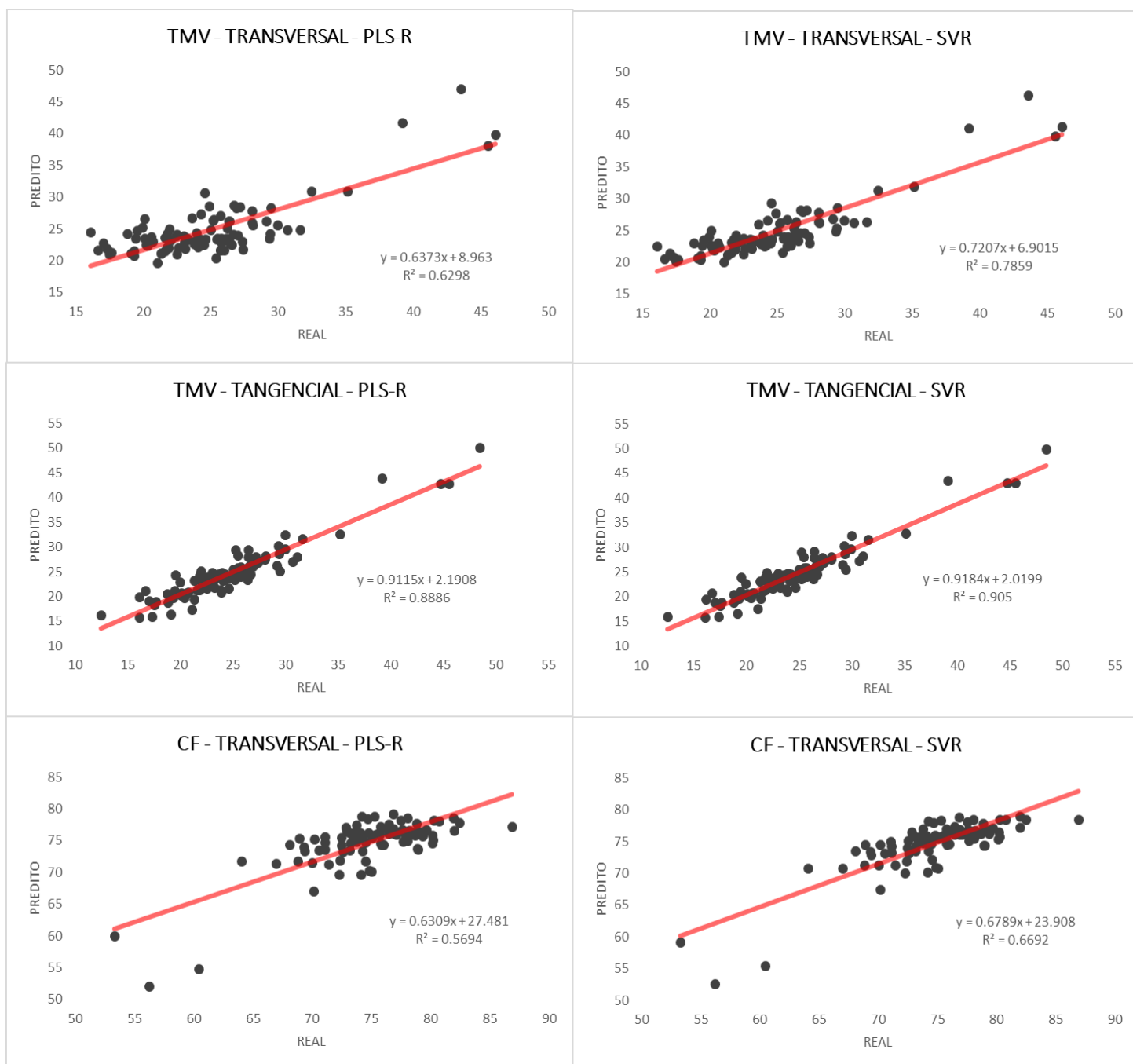
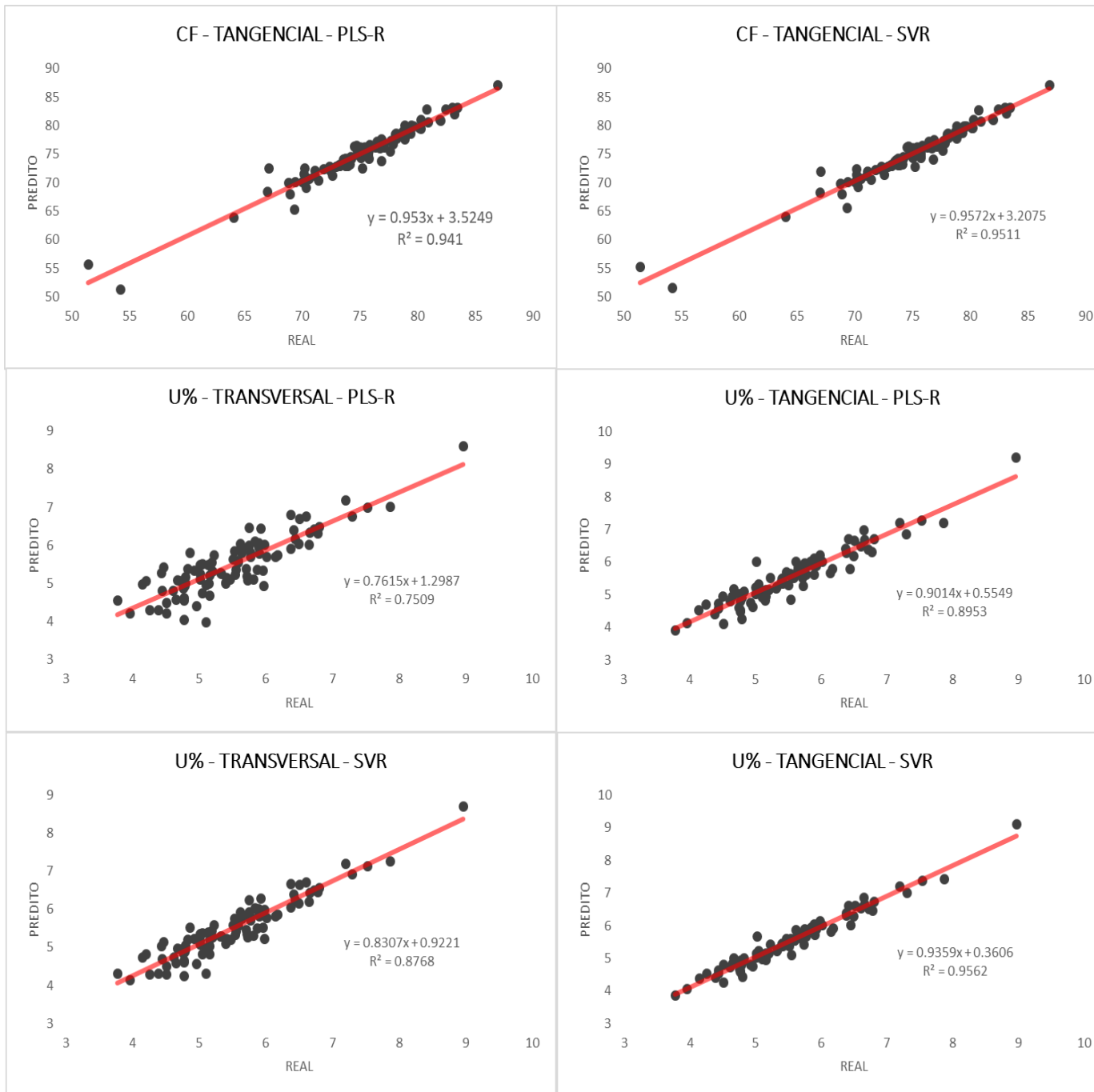


Figura 9 - Gráfico de dispersão da PLS-R e SVR, para carbono fixo e umidade.

Fonte: Do autor, 2023.



4.5 DISCUSSÃO

4.5.1 Química imediata do carvão vegetal

De acordo com os dados da Tabela 1, observa-se a média resultante da análise química imediata dos 3 clones estudados, GG1923 = *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, AEC 224 = *Eucalyptus urophylla*, I144 = *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. É extremamente crucial dispor de dados acurados quanto às análises laboratoriais, para que os modelos sejam ajustados com a maior acurácia possível. Logo, em posse dos dados, buscou-se na literatura obter valores de referência para os clones estudados, realizando um comparativo com as médias reportadas por outros autores.

Trugilho et al. (2001) realizou comparativo de sete clones de *Eucalyptus grandis* e as médias encontradas foram ligeiramente inferiores a este estudo, no que se referem aos teores de materiais voláteis de 18,0% a 21,9%. Para o carbono fixo, os autores encontraram uma variação média de 77,58% a 81,59%. Tal intervalo corresponde à média encontrada neste estudo. Os autores encontraram um teor de cinzas médio variando entre 0,33% a 0,53%, o que mostra ser ligeiramente inferior às médias encontradas nesta pesquisa, que corresponde a 0,65%.

Neves et al. (2011), em seus estudos avaliando o clone I144 em duas localidades diferentes, determinaram para os materiais voláteis 19,68 %, carbono fixo de 79,68% e cinzas de 0,64 %. Os valores das cinzas foram bem próximos para as médias gerais dos 3 clones do presente estudo. Já o valor de carbono fixo encontrado foi inferior, com uma diferença aproximada de 5%, e o valor dos materiais voláteis mostraram-se ligeiramente maiores do que o encontrado neste estudo.

O teor médio de materiais voláteis que Botrel et al. (2007) encontraram para diferentes clones de *Eucalyptus* foi de 25,5% sendo ligeiramente superior ao encontrado neste trabalho. Trugilho et al. (2005), estudando diferentes clones de *Eucalyptus*, encontraram teor médio de carbono fixo de 74,25 e 69,04%, respectivamente, sendo ligeiramente inferior ao encontrado no presente trabalho.

Arantes et al. (2013) determinaram em *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* 72,81, 27 e 0,33 % de 0,33% de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas respectivamente, valores próximos a esta pesquisa. Segundo Brand (2010) e Santos

(2016), o teor de cinzas é desejável que se apresente em baixas quantidades (menor que 1%). No contexto do carvão, o poder calorífico refere-se à capacidade do material de liberar calor durante a combustão, ou seja, quanto calor pode ser gerado quando o carvão é queimado como fonte de energia. Quanto maior o poder calorífico, mais eficiente é o carvão como combustível. Quando os teores de minerais no carvão são elevados, a quantidade de cinzas geradas durante a combustão também aumenta. Essas cinzas retêm parte do calor gerado na queima do carvão, reduzindo assim o poder calorífico líquido disponível para a geração de energia.

Considerando os estudos apresentados, certifica-se que os valores encontrados na análise química imediata são fidedignos e não sofreram com variações abruptas em função do reportado na literatura. É interessante certificar-se quanto a acurácia dos parâmetros a serem modelados, visto que estes são a referência em Y para a construção do modelo de regressão utilizando o espectro de infravermelho próximo como X. Logo, tais parâmetros devem apresentar alta acurácia, evitando assim estimativas erradas na aplicação do modelo.

4.5.2 Assinaturas Espectrais

A Figura 3 apresenta os espectros totais brutos, com um pico proeminente próximo aos 5300 cm^{-1} , que é considerado um padrão no carvão vegetal, de acordo com a literatura. Em seu estudo, Lima (2022) observou que, embora esse pico possa variar em função das espécies amazônicas estudadas, não foi possível associá-lo à densidade relativa aparente do carvão vegetal. O autor relata que a presença desse pico não é uniforme, ou seja, sua ocorrência é facultativa. Portanto, o que o autor observou para as espécies amazônicas também se aplica aos clones de *Eucalyptus* investigados no presente estudo.

Neste trabalho, foi possível identificar distintos graus de degradação para cada espécie submetida ao mesmo processo de carbonização, sendo visíveis picos de absorção e características finais de espectro distintas para cada uma delas, conforme observado por Lima (2022). Além disso, observamos a presença de picos de absorção menores e maiores ao longo do mesmo processo de carbonização, indicando uma correlação com as variações na temperatura máxima dentro do forno,

corroborando as descobertas de Ramalho et al. (2017).

Em nosso estudo, observamos a presença de leves picos de absorbância próximos ao comprimento de onda de 5300 cm^{-1} em carvão vegetal de espécies nativas. Esses picos estão associados à presença de celulose e hemicelulose não degradadas, resultados que corroboram as observações de Reis et al. (2018). Além disso, estudos anteriores, como os de DAVRIEUX et al. (2010), MUÑIZ et al. (2013) e RAMALHO et al. (2017), também evidenciaram a presença desse pico, atribuindo-o à baixa temperatura de carbonização, a qual favorece a preservação dos polímeros de celulose e hemicelulose nas proximidades desse pico de absorção.

4.5.3 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) é apresentada na Figura 8, em que a PC-1 explica 90% e a PC-2 explica 10% da variação nos dados. Em conjunto, essas duas componentes explicam 100% da variação. Na Figura 8B, a PC-1 explica 90%, enquanto a PC-2 explica 9%, totalizando 99%. Isso sugere que a superfície tangencial do carvão vegetal produzido pela Siderurgia Sustentável pode apresentar resultados ligeiramente superiores.

Ao analisar a dispersão das amostras em relação às suas componentes, é evidente que, na Figura 8A, a nuvem de pontos se encontra mais próxima do centro da PCA. Essa proximidade não é observada na Figura 8B. Isso pode ser atribuído ao processo de produção, uma vez que o carvão vegetal da Siderurgia Sustentável foi produzido em fornos circulares, ao contrário dos da Gerdau e da Gelf, produzidos em fornos retangulares. Portanto, ambas as componentes principais explicam a variabilidade, especialmente na quantidade, com maior destaque para a PC-2, devido às diferenças nos processos de produção.

A literatura evidencia que a temperatura de carbonização é fator importante ao analisarmos a PCA (DAVRIEUX et al., 2010; MUÑIZ et al., 2013; RAMALHO et al., 2017). Costa et. al. (2018), em seu estudo, conseguiram evidenciar, mediante a PCA, que o aumento expressivo da temperatura de carbonização resulta em agrupamentos contrastantes. Os autores conseguiram agrupamento claro para carbonização realizada com a temperatura máxima de 700°C. Entretanto, o mesmo não foi observado para temperaturas entre 400, 500 e 600 °C.

4.5.4 Modelos de Regressão

Os dados apresentados nas Tabelas 3 e 4 evidenciam que a superfície tangencial revelou resultados mais significativos em relação a materiais voláteis, carbono fixo e umidade (%). Em ambos os casos, observa-se que o teor de cinzas não apresentou modelos significativos. Vale ressaltar que valores elevados e baixos de R^2 indicam a correlação entre os valores previstos pelo NIR e os valores de referência, como destacado por RAMADEVI et al. (2016). Portanto, quanto maior for o valor de R^2 obtido pelo modelo, maior será a correlação entre os dados.

Comparando-se a Tabela 3 e 4, observa-se superioridade dos modelos construídos utilizando-se a regressão de vetor de suporte. A SVR esboça uma variação R^2 66,88% a 95,57%, e, em face ao esboçado pela regressão de mínimos quadrados parciais, a PLS-R esboça uma variação de R^2 de 56,23% a 94,09%. Observa-se que as regressões com menores valores de coeficiente de determinação tiveram um aumento percentual de 10,5%. Entretanto, a melhora não se intensificou tanto, ao compararmos as máximas de R^2 observadas, cuja a variação encontra-se próxima de 1.48 %.

A superfície transversal mostrou resultados inferiores comparados com os da tangencial, em ambos os métodos de regressão, observando-se uma variação de R^2 para a PLS-R de 56,23% a 75,04%, enquanto para a SVR observou-se uma variação de 66,88 a 87,42%. Para a superfície tangencial, a variação ocorreu para PLS-R de 88,08% a 94,09 % e para a SVR de 90,48 a 95,57. Relativamente aos dois modelos, observou-se que o SVR apresentou resultados ligeiramente melhores para a superfície tangencial e melhorias consideráveis para a superfície transversal.

Os valores obtidos para os modelos de cinzas são significativamente inferiores aos observados na literatura. Estudos conduzidos por Loureiro et al. (2022) apresentaram resultados de modelagem de cinzas ($R^2_p = 0,936$) para amostras de madeira coletadas nas cidades de Curvelo e Felixlândia, MG. Embora as cinzas sejam compostas por materiais inorgânicos, é possível desenvolver modelos de previsão para sua concentração em madeiras. Essa viabilidade baseia-se na composição química dos materiais voláteis que geram vibrações ao longo do espectro NIR, permitindo associar essas vibrações à presença de componentes inorgânicos resultantes de ligações ou interações químicas. Por outro lado, em estudos conduzidos por Ramalho et al. (2019), observou-se um valor de R^2_{cv} de

0,353 para o teor de cinzas, e os autores atribuíram essa baixa correlação à composição das cinzas, que é predominantemente formada por materiais inorgânicos.

A aquisição espectral das superfícies rolante (tangencial) e transversal do carvão vegetal revela variações significativas na avaliação das características, incluindo os anéis de crescimento e a heterogeneidade do material. Na superfície rolante, a profundidade da aquisição espectral permite explorar as camadas de carvão e seus anéis de crescimento, identificando variações na densidade e concentração de carbono. No entanto, nossos resultados, em contraste com as descobertas de Costa et al. (2019), mostraram uma notável discrepância entre as duas abordagens.

A superfície transversal, por sua vez, se concentra em uma camada mais superficial, destacando a heterogeneidade superficial, como trincas, porosidade e textura do carvão vegetal. Isso ocorre devido à penetração limitada da luz NIR, o que permite uma análise sensível das variações superficiais. Portanto, a escolha entre a superfície rolante e a transversal depende dos objetivos da análise, ambas fornecendo informações valiosas para diferentes aspectos da caracterização do carvão vegetal.

Por outro lado, em concordância com os achados de Andrade et al. (2012), identificamos boas regressões na quantificação de materiais voláteis e carbono fixo, com valores de R^2 entre 0,86 e 0,91 em ambas as análises. É importante notar que o autor utilizou a média da resposta espectral entre as superfícies radial e longitudinal, ao invés de abordar superfícies isoladas.

No entanto, é plausível acreditar que, em nosso estudo, as trincas resultantes do processo de carbonização, agravadas pela influência da grã espiralada do *Eucalyptus*, tenham exercido uma influência significativa nos resultados. Uma alternativa seria considerar o uso de carvão vegetal moído, como evidenciado por Ramalho et al. (2019). Ao se comparam as diferenças entre as Tabelas 3 e 4, nota-se um aumento significativo das estatísticas R^2 , RMSEcv, RPD E BIAS, ao realizar a calibração dos modelos por intermédio da regressão de máquina de vetor de suporte (SVR).

Asghari et al. (2021), em seus estudos, realizaram uma comparação com o PLSR e o modelo SVR mostra quadrados médios de raiz mais baixos, o que sugere maior precisão com um desvio padrão menor, para a predição de compostos de

cloreto de benzalcônio em amostras de sanitizantes. Entretanto, vale salientar que as forças intermoleculares de Van Der Waals não muito fortes podem afetar negativamente a precisão do modelo PLS. Ao considerarmos que o carvão vegetal é composto, em maior parte, por grandes cadeias de hidrocarbonetos, pode se inferir que os modelos SVR mostraram-se superiores por não sofrerem efeitos negativos de tais interações (ASGHARI et al., 2021).

Comparações entre a técnica de PLS e de SVR foram realizadas por Thissen et al. (2004), que, em seu estudo, utilizaram SVR e PLS para dois conjuntos de dados espectrais. No primeiro conjunto de dados, testaram-se espectros Raman de baixa resolução, que foram usados para a previsão das massas de monômeros durante uma reação. No segundo conjunto de dados, os espectros NIR foram afetados pela variação não linear induzida pela temperatura. Para ambos os casos, foi mostrado que o SVR supera claramente o PLS em regressão linear e não linear.

Asghari et al. (2020) realizaram um estudo utilizando infravermelho médio e compararam os resultados estáticos de dois modelos com base em sua eficiente correlação, RMSECV e RMSECV do modelo SVR, confirmando sua superioridade ao modelo PLS-R para prever compostos oxigenados em amostras de gasolina. Essa superioridade para o modelo SVR ocorre devido à não linearidade inerente da relação espectro-propriedade, como aquelas associadas às mudanças nas posições das bandas vibracionais (ASGHARI et al., 2020).

Para a predição quantitativa do teor de antocianina utilizando Infravermelho médio, Johnson et al. (2022), em seus estudos, detectaram superioridade do SVR. A PLS-R foi capaz de prever o teor de antocianina com precisão aceitável em um conjunto de teste dependente R^2 pred = 0,84, RMSEP = 13,8 mg/L, RPD = 2,62. No entanto, o uso da regressão do vetor de suporte (SVR) deu resultados superiores R^2 pred = 0,93, RMSEP = 10,9 mg/L, RPD = 3,32.

Diferentes técnicas de aprendizado de máquina, como SVR, KNN e PLS com diferentes variáveis latentes, foram computadas para prever metais pesados em diferentes variedades de fertilizantes orgânicos. Os resultados revelaram que o SVR teve desempenho significativamente melhor do que os outros modelos, em termos de predição das concentrações de chumbo e mercúrio dos estudos realizados por Guindo et al. (2021).

Inúmeros estudos aqui apresentados mostraram a superioridade da regressão de vetor de suporte, e também foi observado no presente estudo uma melhoria

significativa, conforme anteriormente exposto. Segundo Schimleck et al. (2003), RPD com valores superiores a 1,5 apresenta aplicação satisfatória na área de Ciências Florestais.

4.6 CONCLUSÃO

A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, em combinação com métodos de estatística multivariada e regressão de vetor de suporte, demonstrou a capacidade de prever com precisão a composição química imediata do carvão, à exceção do teor de cinzas. Embora a presença de componentes inorgânicos tenha suscitado a expectativa de que a regressão de vetor de suporte proporcionasse resultados mais satisfatórios para o teor de cinzas, isso não se materializou.

Adicionalmente, a espectroscopia no infravermelho próximo revelou resultados promissores quando combinada com a técnica de aprendizado de máquina, especificamente a regressão de vetor de suporte. No que diz respeito à análise das diferentes superfícies do carvão, a superfície tangencial demonstrou-se a mais adequada para determinar os parâmetros de química imediata avaliados. Em contrapartida, a superfície transversal apresentou resultados inferiores, devido à presença de inúmeras trincas, que geraram ruídos e desvios nas informações espectrais.

Como sugestão para estudos futuros, propomos uma análise comparativa da qualidade dos modelos, utilizando amostras de carvão vegetal provenientes tanto de instalações de carbonização industrial quanto de fornos mufla. Essa abordagem poderá servir para corroborar as conclusões deste estudo e aprofundar nosso entendimento sobre os fatores que afetam a análise de espectroscopia no infravermelho próximo em amostras de carvão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, em conjunto com métodos de estatística multivariada e regressão de vetor de suporte, demonstrou sua eficácia na previsão precisa da composição química imediata do carvão, com exceção do teor de cinzas. As empresas que geralmente adquirem carvão de diferentes produtores, sem conhecer a qualidade precisa do material, poderiam utilizar essa técnica, para monitorar a qualidade no momento da entrada na fábrica. Isso não apenas ajudaria a aprimorar a qualidade de seus produtos de ferro e aço, mas também permitiria que pequenos produtores, que fornecem carvão para essas

empresas, aprimorassem seus processos e atendessem a padrões de qualidade mais elevados.

Dessa forma, a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo pode desempenhar um papel significativo na otimização da produção e na garantia de produtos finais de maior qualidade, beneficiando tanto as empresas quanto os pequenos produtores.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. C. L. de. **Rendimento gravimétrico e análise imediata do carvão vegetal produzido em um protótipo de forno metálico**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2019.

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, jan. 2012. DOI: 10.1255/jnirs.1028. Acesso: 23 de nov 2022.

ARAÚJO, A. C. C.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BRAGA, P. P. de C.; LIMA, R. V. de; PROTÁSIO, T. P. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus spp. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 110, p. 405-414, 2016. DOI: 10.18671/scifor.v44n110.13. Acesso em: 16 de jun 2022.

ARISANTI, R.; YUSUF, M.; FAIZAL, M. Study of the Effect of Proximate, Ultimate, and Calorific Value Analysis on Methane Gas Emission (CH₄) on Combustion of Coal for Sustainable Environment. **Science And Technology Indonesia**, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 100-106, Abr. 2018. DOI: 10.26554/sti.2018.3.2.100-106. Acesso em: 16 de jun 2022.

ARRIEL, T.G. **Espectroscopia no infravermelho próximo na predição de características da madeira em clones de *Eucalyptus***. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade federal de Lavras, Lavras, 2017.

ARRUDA, T. P. M. de; PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; ACOSTA, F. C. Avaliação de duas rotinas de carbonização em fornos retangulares. **Revista Árvore**, v. 35, n. 4, p. 949-955, ago. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622011000500020>. Acesso em: 16 de jun 2022.

ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; MIN, Z.; YIMSIRI, P.; LI, C.Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7935-7943, out. 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.048. Acesso em: 16 de jun 2022..

ASGHARI, A.; KHORRAMI, M. K.; GARMARUDI, A. B. Comparison between partial least square and support vector regression with a genetic algorithm wavelength selection method for the simultaneous determination of some oxygenate compounds in gasoline by FTIR spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**, [S.L.], v. 105, p. 103177, mar. 2020. DOI: 10.1016/j.infrared.2019.103177. Acesso em: 16, dez 2022.

ASGHARI, A.; ADL, A.; GHAJARBEGYI, P.; DARZI, S. Rapid determination of benzalkonium chloride in aqueous samples by FTIR spectroscopy in tandem with chemometrics. **Infrared Physics & Technology**, [S.L.], v. 116, p. 103762, ago. 2021. DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103762. Acesso em: 16, dez 2022.

ASSIS, M. R. **Study of the variability of mechanical and physical properties of charcoal obtained under different pyrolysis conditions**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

ASTM 1655-05. **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis**, USA, 2005.

ASTM D1762-84. **Standart Chemical Analysis of Wood Charcoal**, USA, 2007.

AWAD, M.; KHANNA, R. Support Vector Regression. **Efficient Learning Machines**, [S.L.], p. 67-80, 2015. DOI: 10.1007/978-1-4302-5990-9_4. Acesso em: 16, dez 2022.

BARBOSA, J. P. M. **UPBox – Solução de armazenamento na nuvem para dados científicos na U. Porto**. 2013. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Informática e Computação) – Universidade do Porto, Porto, 2013.

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

BARRICHELO, L. E. G. **Estudo da variação longitudinal da densidade básica de Eucalyptus spp.** In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1992, Belo Horizonte. **Anais** [...]. Belo Horizonte: UFMG, 1992. p. 726-731.

BELCHER, C. M.; HUDSPITH, V. A. The formation of charcoal reflectance and its potential use in post-fire assessments. **International Journal Of Wildland Fire**, [S.L.], v. 25, n. 7, p. 775-779, 2016. DOI: 10.1071/wf15185. Acesso em: 16, dez 2022.

BERGSTRA, J.; BENGIO, Y. Random search for hyper-parameter optimization. **The Journal Of Machine Learning Research**, v. 13, n. 1, p. 281-305, jan. 2012.

BEZERRA, R. M. R.; NEVES, A. C. O.; PIMENTA, A. S.; LIMA, K. M. G. Estimation of Brazilian charcoal properties using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectrometry coupled with multivariate analysis. **Analytical Methods**, [S.L.], v. 7, n. 13, p. 5695-5701, 2015. DOI: 10.1039/C5AY01135C. Acesso em: 16, dez 2022.

BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**; v. 72, n. 9, p. 193-197, 1989.

BLASI, C. di; GALGANO, A.; BRANCA, C.; CLEMENTE, M. Analysis of the Interactions between Moisture Evaporation and Exothermic Pyrolysis of Hazelnut Shells. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 10, p. 7878-7886, 2016. DOI: <http://10.1021/acs.energyfuels.6b00856>. Acesso em: 16, dez 2022.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Melhoria genética das propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. **Revista Árvore**, v. 31, n. 3, p. 391-398, 2007.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.

BRAND, M.A.; MUÑIZ, G. I. B. de; QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Storage as a tool to improve wood fuel quality. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 35, n. 7, p. 2581-2588, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.005. Acesso em: 16, dez 2022.

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 de lignina da madeira de Eucalipto. **IPEF**, n. 14, p. 9-20, 1977.

BRUKER. **Why FT-NIR spectroscopy?**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-nir-spectrometers/what-is-ft-nir-spectroscopy.html>>. Acesso em: 26 jul. 21.

BUFALINO L.; PROTÁSIO T. P.; COUTO, A. M.; NASSUR, O. A. C.; SÁ, V. A.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Caracterização química e energética para aproveitamento da madeira de costaneira e desbaste de cedro australiano. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.32, n. 70, p. 129-137, 2012. Disponível em: <https://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/356>. Acesso em: 03 jan de 2023.

BURGESS, C. J. C. A tutorial on support vector machines for pattern recognition. **Data Mining and Knowledge Discovery**, v. 2, p. 121-167, 1998. DOI: 10.1023/A:1009715923555. Acesso em: 16, dez 2022.

BUSTIN, R.M *et al.* Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals and inertinite in coals. **International Journal Of Coal Geology**, [S.L.], v. 38, n. 3-4, p. 237-260, 1999. DOI: 10.1016/s0166-5162(98)00025-1. Acesso em: 25 ago 2022.

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

CANAL, W. D.; CARVALHO, A. M. M.; FIGUEIRÓ, C. G.; CARNEIRO, A. de C.O.; FIALHO, L. de F.; DONATO, D. B. Impact of Wood Moisture in Charcoal Production and Quality. **Floresta e Ambiente**, v. 27, n. 1, p. 1-7, 2020. DOI: 10.1590/2179-8087.099917. Acesso em: 16, dez 2022.

CARMO, J. S. **Propriedades físicas e químicas do carvão vegetal destinado à siderurgia e metalurgia**. 1988. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

CARNEIRO, A. C. O. Pirólise lenta da madeira para produção de carvão vegetal. *In*: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia & Biorrefinaria**: Cana-deAçúcar & Espécies Florestais. Viçosa: Os Editores, 2013. p. 429-455.

CASTRO A. F. N. M.; CASTRO, R. V. O.; CARNEIRO, A. C. O.; LIMA, J. E.; SANTOS, R. C.; PEREIRA, B. L. C. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 6, p. 627-635, 2013. DOI: 10.1590/S0100-204X2013000600008. Acesso em: 16, dez 2022.

CIENFUEGOS, F. Análise Instrumental: Conceitos e Avanços da Análise no Infravermelho. **Revista Química e Derivados**, ano 38, n. 413, p.40-46, 2003.

COSTA, A. C. P. R.; RAMALHO, F. M. G.; COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared spectroscopy. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 127, p. 105280, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105280. Acesso em: 12 dez 2022.

COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 112, p. 85-92, 2018. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.02.017. Acesso em: 16, dez 2022.

COSTA, L. R. **Aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação do carvão vegetal**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

COSTA, T. G.; BIANCHI, M. L.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 20, n. 1, p. 37-46, 2014. DOI: 10.1590/s0104-77602014000100005. Acesso em: 16, dez 2022.

CRISÓSTOMO, Matheus Couto et al. Relação entre o teor de umidade e a constante dielétrica de espécies de madeira da Amazônia durante o processo de secagem. **Revista Árvore**, v. 40, n. 1, p. 181-187, 2016. DOI: 10.1590/0100-67622016000100020. Acesso em: 16, dez 2022.

DAASSI-GNABA, H.; OUSSAR, Y; MERLAN, M.; DITCHI, T.; GÉRON, E.; HOLÉ, S. Moisture content recognition for wood chips in pile using supervised classification. **Wood Science And Technology**, v. 52, n. 5, p. 1195-1211, 2018. DOI: 10.1007/s00226-018-1023-0. Acesso em: 16, dez 2022.

DAVRIEUX, F.; ROUSSET, P. L. A. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422010000500016. Acesso em: 16, dez 2022.

DELDICQUE, D.; ROUZAUD, J. N.; VELDE, B. A Raman – HRTEM study of the carbonization of wood: a new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry. **Carbon**, v. 102, p. 319-329, 2016.

EHRHART, T.; PALMA, P.; SCHUBERT, M.; STEIGER, R.; FRANGI, A. Predicting the strength of European beech (*Fagus sylvatica* L.) boards using image-based local fibre direction data. **Wood Science And Technology**, v. 56, n. 1, p. 123-146, 2021. DOI: 10.1007/s00226-021-01347-w. Acesso em: 16, dez 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional**. Rio de Janeiro: EPE, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>. Acesso em: 15 dez. 2022.

ESTOPA, R. A.; MILAGRES, R. F.; GOMES, F. J. B.; AMARAL, C. A. S. Caracterização química da madeira de *Eucalyptus benthamii* por meio de espectroscopia NIR. **O PAPEL**, v. 78, n. 2, p. 75 – 81, 2017.

EUFRADE-JUNIOR, H. de J.; RODRIGUES, S.A.; SPADIM, E. R.; GUERRA, S. P. S.; BALLARIN, A. W. Predição do teor de umidade de toras longas de madeira de *Eucalyptus urophylla* estocadas em pilhas ao ar livre. **Scientia Forestalis**, v. 49, n. 130, p. 1-11, 2021. DOI: 10.18671/scifor.v49n130.03. Acesso em: 16, dez 2022.

FACELI, K.; LORENA, A. C.; GAMA, J.; CARVALHO, A. C. P. de L. F. de. **Inteligência artificial: Uma abordagem de aprendizado de máquina**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

FROEHLICH, P. L.; MOURA, A. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, p. 13-32, 2017. DOI: 10.25112/rtt.v9i1.1329. Acesso em: 16, dez 2022.

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de pinus taeda em diferentes idades. **Revista Árvore**, v. 36, n. 3, p.577-582, 2012. DOI: 10.1590/S0100-67622012000300020. Acesso em: 16, dez 2022.

GALLIO, E.; SANTINI, E. J.; GATTO, D. A.; SOUZA, J. T.; RAVASI, R.; MENEZES, W. M.; FLOSS, P. A.; BELTRAME, R. Caracterização Tecnológica da Madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cabbage. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 15, n. 3, p. 244-250, 2016. DOI: 10.18188/1983-1471/sap.v15n3p244-250. Acesso em: 16, dez 2022.

GAO, W.; ZHOU, L.; LIU, S.; GUAN, Y.; GAO, H.; HUI, B. Machine learning prediction of lignin content in poplar with Raman spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 348, p. 126812, 2022. DOI: <http://10.1016/j.biortech.2022.126812>. Acesso em: 16, dez 2022.

GOSLING, W. D.; CORNELISSEN, H. L.; MCMICHAEL, C. N. H. Reconstructing past fire temperatures from ancient charcoal material. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 520, p. 128-137, 2019. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.01.029. Acesso em: 16, dez 2022.

GOUVÊA, A. F. G.; TRUGILHO, P. F.; GOMIDE, J. L.; SILVA, J. R. M.; ANDRADE, C. R.; ALVES, I. C. N. Determinação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus*

por diferentes métodos não destrutivos. **Revista Árvore**, v. 35, n. 2, p. 349-358, 2011.

GU, I. Y.; ANDERSSON, H.; VICEN, R. Wood defect classification based on image analysis and support vector machines. **Wood Science And Technology**, v. 44, p. 693-704, 2010. DOI: 10.1007/s00226-009-0287-9. Acesso em: 16, dez 2022.

GUINDO, M. L.; KABIR, M. H.; CHEN, R.; LIU, F. Potential of Vis-NIR to measure heavy metals in different varieties of organic-fertilizers using Boruta and deep belief network. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 228, p. 112996, 2021. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112996. Acesso em: 16, dez 2022.

GUO, Y.; BUSTIN, R. M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. **International Journal Of Coal Geology**, v. 37, p. 29-53, 1998. DOI: 10.1016/s0166-5162(98)00019-6. Acesso em: 16, dez 2022.

HANS, G.; ALLISON, B. On-line characterization of wood chip brightness and chemical composition by means of visible and near-infrared spectroscopy. **Holzforschung**, n. 11, p. 989-1000, 2021. DOI: 10.1515/hf-2021-0027. Acesso em: 16, dez 2022.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Estimativa do ângulo microfibrilar em madeira de *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo. **Floresta e Ambiente**. v. 19, n. 2, p. 194-199, 2012.

HEIN, P. R. G.; PAKKANEN, H.; SANTOS, A. A. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. **Forest Systems**, v. 26, n. 3, p. 1-10, 2017.

HOFFMEYER, P.; PEDERSEN, J. G. Evaluation of density and strength of Norway spruce by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 53, p.165- 170. 1995.

HUDSPITH, V. A.; BELCHER, C. M.; KELLY, R.; HU, F. S. Charcoal Reflectance Reveals Early Holocene Boreal Deciduous Forests Burned at High Intensities. **Plos One**, v. 10, n. 4, p. 1-11, 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0120835. Acesso em: 16, dez 2022.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório 2020**. IBÁ: Brasília, 2020.

ISBAEX, C. **Influência da densidade do carvão vegetal na produção de ferro-gusa**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

JOHNSON, J.; ORCHE, A. E.; NAIKER, M. Prediction of anthocyanin content and variety in plum extracts using ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics. **Vibrational Spectroscopy**, v. 121, p. 103406, 2022. DOI: 10.1016/j.vibspec.2022.103406. Acesso em: 16, dez 2022.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GROOM, L. R.; SO, C. L. Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, v. 58, n. 3, p.252-260, 2005. DOI: 10.1515/HF.2004.039. Acesso em: 16, dez 2022.

LABBÉ, N.; HARPER, D.; RIALS, T.; ELDER, T. Chemical Structure of Wood Charcoal by Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 3492-3497, 2006. DOI: 10.1021/jf053062n. Acesso em: 19, dez 2023.

LIANG, L.; FANG, G.; DENG, Y.; XIONG, Z.; WU, T. Determination of Moisture Content and Basic Density of Poplar Wood Chips under Various Moisture Conditions by Near-Infrared Spectroscopy. **Forest Science**, v. 65, n. 5, p. 548-555, 2019. DOI: 10.1093/forsci/fxz007. Acesso em: 16, dez 2022.

LIMA, E. A. de; ABDALA, E. M.; WENZEL, A. A. **Influência da umidade no poder calorífico superior da madeira**. Colombo: EMBRAPA Florestas, 2008. 3 p.

LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Estimativa da umidade de equilíbrio para madeiras em trinta e duas cidades do estado de Minas Gerais. **Revista Árvore**, v. 19, n. 2, p. 272-276, 1995.

LIMA, M. D. R. **Classificação de resíduos madeireiros da Amazônia e carvões derivados por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2022. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2022.

LOPES, G.A; GARCIA, J.N. Densidade básica e umidade natural da madeira de *Eucalyptus saligna* Smith, de Itatinga, associadas aos padrões de casca apresentados pela população. **IPEF**. n.62, p.13-23, 2002.

LOUREIRO, B. A.; ARRIEL, T. G.; RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. R. G.; TRUGILHO, P. F. NIR-based models for estimating selected physical and chemical wood properties from fast-growing plantations. **iForest - Biogeosciences And Forestry**, v. 15, n. 5, p. 372-380, 2022. DOI: 10.3832/ifor4030-015. Acesso em: 16, dez 2022.

MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Appita Journal**, v.48, p. 425-428, 1995.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; LIMA, E. A. de. Thermal Analysis of Charcoal from Fast-Growing Eucalypt Wood: Influence of Raw Material Moisture Content. **Journal Of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 3, p. 191-201, 2013. DOI: 10.1080/02773813.2013.852588. Acesso em: 16, dez 2022.

MONTEIRO, T. C.; SILVA, R. V.; LIMA, J. T.; HEIN, P. R. G.; NAPOLI, A. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, v. 16, n. 3, p. 381-390, 2010.

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

MUÑIZ, G. I. B.; CARNEIRO, M. E.; NISGOSKI, S.; RAMIREZ, M. G. L.; MAGALHÃES, W. L. E. SEM and NIR characterization of four forest species charcoal. **Wood Science And Technology**, v. 47, p. 815-823, 2013. DOI: 10.1007/s00226-013-0539-6. Acesso em: 16, dez 2022.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319–330, 2011.

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

OLIVEIRA, E. **Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de Eucalyptus grandis (W. Hill exMaiden)**. 1988. Dissertação (Mestrado em ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

OLIVEIRA, A. C.; CANEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus pellita F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p.431-439, 2010.

OLIVEIRA, J. T. da S.; SILVA, J. de C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira de Eucalyptus saligna Sm. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 381-385, 2003.

OZAKI, Y. Near-Infrared Spectroscopy—Its Versatility in Analytical Chemistry. **Analytical Sciences**, v. 28, n. 6, p. 545-563, 2012. DOI: 10.2116/analsci.28.545. Acesso em: 16, dez 2022.

PÁDUA, F. A. **Amostragem para avaliação da densidade básica de um híbrido de Eucalyptus grandis W.Hill ex Maiden x Eucalyptus urophylla S.T. Blake**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PALUSZEK, M.; THOMAS, S. **MATLAB Machine Learning**. Apress, 2016.
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. DOI: 10.1590/s0103-50532003000200006. Acesso em: 16, dez 2022.

PECORARO, E.; PIZZO, B.; ALVES, A.; MACCHIONI, N.; RODRIGUES, J. C.. Measuring the chemical composition of waterlogged decayed wood by near infrared spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 176-188, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2015.05.005. Acesso em: 16, dez 2022.

PEREIRA, B. L. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; OLIVEIRA, A. C.; SANTOS, L. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; MAGALHÃES, M. A. de. Efeito da carbonização da madeira na estrutura anatômica e densidade do carvão vegetal de Eucalyptus. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, 2016. DOI: 10.5902/1980509822755. Acesso em: 16, dez 2022.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Seleção de clones de Eucalyptus para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 97, p. 15-28, 2013.

PROTÁSIO, T.P.; TRUGILHO, P.F.; NEVES, T.A.; VIEIRA, C.M.M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 317-326, 2012.

QI, J.; ZHAO, J.; XU, Y.; WANG, Y.; HAN, K. Segmented heating carbonization of biomass: Yields, property and estimation of heating value of chars. **Energy**, v. 144, p. 301-311, 2018.

QUIRINO, W. F.; PINHA, I. V. de O.; MOREIRA, A. C. de O.; SOUZA, F. de; FILHO, M. T. Densitometria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 96, p. 525-536, 2012.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

RAMADEVI, P.; HEGDE, D. V.; VARGHESE, M.; KAMALAKANNAN, R.; GANAPATHY, S. P.; GURUMURTHY, D. S. Evaluation of Lignin Syringyl/Guaiacyl Ratio in Eucalyptus Camaldulensis across Three Diverse Sites Based on near Infrared Spectroscopic Calibration Modelling with Five Eucalyptus Species and its Impact on Kraft Pulp Yield. **Journal Of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, n. 6, p. 529-536.

RAMALHO, F. M. G.; SIMETTI, R.; ARRIEL, T. G.; LOUREIRO, B. A.; HEIN, P. R. G.; Influence of Particles Size on NIR Spectroscopic Estimations of Charcoal Properties. **Floresta e Ambiente**, 26 (Spec No 1), p. 1-8, 2019.

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. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02446.

RAMOS, D. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; TANGSTAD, M.; SAADIEH, R.; PEREIRA, B. L. C. Quality of Wood and Charcoal from Eucalyptus Clones for Metallurgical Use.

Floresta e Ambiente, v. 26, n. 2, p. 1-8, 2019. DOI: 10.1590/2179-8087.043518. Acesso em: 16, dez 2022.

ROOS, C. I.; SCOTT, A. C. A comparison of charcoal reflectance between crown and surface fire contexts in dry south-west USA forests. **International Journal of Wildland Fire**, v. 27, n. 6, p. 396-406, 2018.

ROSS, R.J.; BRASHAW, B.K.; PELLERIN, R.F. Nondestructive evaluation of wood. **Forest Products Journal**, v. 48, n. 1, p.14-19, 1998.

ROSSO, S.; MUNIZ, G. I. B., MATOS, J. L. M., HASELEIN, C. R., HEIN, P. R. G., & LOPES, M. C. Density of Eucalyptus grandis W. Hill Ex Maiden using near infrared spectroscopy. **Cerne**, v.19, n.4, p. 647-652, 2013. DOI: 10.1590/S0104-77602013000400015. Acesso em: 16, dez 2022.

SANDAK, J.; SANDAK, A.; MEDER, R. Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, n. 6, p. 485-505, 2016. DOI: 10.1255/jnirs.1255. Acesso em: 16, dez 2022.

SANTOS, F. D.; VIANNA, S. G. T.; CUNHA, P. H. P.; FOLLI, G. S.; PAULO, E. H. de; MORO, M. K.; ROMÃO, W.; OLIVEIRA, E.C.de; FILGUEIRAS, P. R. Characterization of crude oils with a portable NIR spectrometer. **Microchemical Journal**, v. 181, p. 107696, 2022. DOI: 10.1016/j.microc.2022.107696. Acesso em: 16, dez 2022.

SANTOS, R. C. et al. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016. DOI: 10.5902/1980509822765. Acesso em: 16, dez 2022.

SANTOS, R. C.; ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n.1, p. 143-151, 2012.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A. F. M.; CASTRO, R. V. O.; BIANCHE, J. J.; SOUZA, M. M.; CARDOSO, M. T. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 90, p. 221-230, 2011.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação Siringil/Guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Revista Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016. DOI: 10.5902/1980509822765. Acesso em: 16, dez 2022.

SHETA, S.; AFGAN, M. S.; HOU, Z.; YAO, S. C.; ZHANG, L.; LI, Z.; WANG Z. Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S.L.], v. 34, n. 6, p. 1047-1082, 2019.

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK U.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, L. L, et al. Princípios de termoelétricas em pequenas propriedades rurais. *In*: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: 2009.

SIMETTI, R.; BONDUELLE, G. M.; SILVA, D. A .S. Wood quality of five Eucalyptus species planted in Rio Grande do Sul, Brazil for charcoal production. **Journal Of Tropical Forest Science**, v. 30, n. 2, p. 175-181, 2018. DOI: 10.26525/jtfs2018.30.2.175181. Acesso em: 16, dez 2022.

SKAAR, C. **Wood-Water Relations**. Berlin: Springer-Verlag, 1988. Disponível em: https://archive.org/details/woodwaterrelatio00skaa_0. Acesso em: 16, dez 2022.

SKOGLUND, A.; KESSLER, W.; KESSLER, R. W.; BRUNDIN, A.; MANDENIUS, C. F. On-line spectroscopic measurements of wood chips before a continuous digester. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 70, n. 2, p.129– 135, 2004.

SOARES, V.C.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F.; PEREIRA, A.J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, p.543-549, 2014.

SOUZA, D. V.; SANTOS, J. X.; VIEIRA, H. C.; NAIDE, T. L.; NISGOSKI, S.; OLIVEIRA, L. E. S. An automatic recognition system of Brazilian flora species based on textural features of macroscopic images of wood. **Wood Science And Technology**, v. 54, n. 4, p. 1065-1090, 2020. DOI: 10.1007/s00226-020-01196-z. Acesso em: 16, dez 2022.

THISSEN, U. M. J.; PEPERS, M.; USTUN, B.; MELSSSEN, W. J.; BUYDENS, L. M. C. Comparing support vector machines to PLS for spectral regression applications. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, v. 73, n. 2, p. 169-179, 2004. DOI: 10.1016/j.chemolab.2004.01.002. Acesso em: 16, dez 2022.

TINTNER, J.; PREIMESBERGER; PFEIFER, C.; SOLDI, D.; OTTNER, F.; WRIESSNIG, K.; RENNOFER, H.; LICHTENEGGER, H. C.; NOVOTNY, E.; SMIDT, E. Impact of Pyrolysis Temperature on Charcoal Characteristics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 46, p. 15613-15619, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04094. Acesso em: 19, dez 2023.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. D. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (Himenea courbaril L.). **Scientia Agraria**, v. 2, n. 1-2, 2001. DOI: 10.5380/rsa.v2i1.976. Acesso em: 19, dez 2023.

TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; ROSADO, S. C. S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de Eucalyptus. *Scientia Forestalis*, n. 73, p. 55-62, 2007.

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.
TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A.; FRAZÃO, F. J. L.; MATOS, J. L. M. Comparação de métodos de determinação da densidade básica em madeira. **ACTA Amazônica**, v. 20, p. 307-319, 1990.

TRUGILHO, P.F. Densidade básica e estimativa de massa seca e lignina na madeira em espécies de *Eucalyptus*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 5, p. 122 – 239, 2009.

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.

VAPNIK, V. **SVM method of estimating density, conditional probability, and conditional density**, *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CIRCUITS AND SYSTEMS (ISCAS), 2., 2000, Geneva. **Anais [...]**. Geneva: ISCAS, 2000. p. 749-752.

VAPNIK, V. **The Nature Of Statistical Learning Theory**. Springer Science & Business Media, 1999.

VIA, B. K.; ZHOU, C.; ACQUAH, G.; JIANG W.; ECKHARDT, L. Near infrared spectroscopy calibration for wood chemistry: which chemometric technique is best for prediction and interpretation. **Sensors**, v. 14, n. 8, p. 13532–13547, 2014.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus***. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

VIDAURRE, G. B.; SILVA, J. G. M; MOULIN, J. C.;CARNEIRO, A. C. O. Qualidade da madeira de eucalipto proveniente de plantações no Brasil. Vitória: EDUFES, 2020.

WANG, L.; MAZIARKA, P.; SKREIBERG, O; LOVAS, T.; WADRZYK, M.; SEVAULT, A. Study of CO₂ gasification reactivity of biocarbon produced at different conditions. **Energy Procedia**, v. 142, p. 991-996, 2017.

WANG, L.; SKREIBERG, Øyvind; VAN WESENBEECK, Sam; GRØNLI, Morten; ANTAL, Michael Jerry. Experimental Study on Charcoal Production from Woody Biomass. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 10, p. 7994-8008, 2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01039. Acesso em: 16, dez 2022.

XING, J.; LUO, K.; WANG, H.; FAN, J. Estimating biomass major chemical constituents from ultimate analysis using a random forest model. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121541, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121541.

YU, L.; LIANG, Y.; ZHANG, Y.; CAO, J. Mechanical properties of wood materials using near-infrared spectroscopy based on correlation local embedding and partial

least-squares. **Journal of Forestry Research**, v. 31, p. 1053-1060, 2020. DOI: 10.1007/s11676-019-01031-7. Acesso em: 16, dez 2022.

ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LI, R.; FLAMANT, G. Combined effects of initial water content and heating parameters on solar pyrolysis of beech wood. **Energy**, v. 125, p. 552-561, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.02.173. Acesso em: 16, dez 2022.