

Eficiência da via de aquisição espectral no NIR na confecção de modelos preditivos

Fernanda Maria Guedes Ramalho ¹; Lívia Ribeiro Costa ^{1*}; Taiane Oliveira Guedes ¹;
Paulo Ricardo Gherardi Hein ²

¹ Doutorandas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira / Universidade Federal de Lavras; ² Professor do Departamento de Ciências Florestais / Universidade Federal de Lavras.

*liribeirocosta@yahoo.com.br

Resumo: Para detecção de possíveis fraudes, há a necessidade de desenvolvimento de técnicas capazes de identificar a origem do carvão vegetal (madeira nativa ou de *Eucalyptus*). Com isso, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da via de aquisição de espectros no NIR na confecção de modelos classificatórios da origem de carvões vegetais. Carvões de quatro espécies nativas (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. e *Apuleia* sp.) e dois híbridos de *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*, produzidos à 500°C, foram utilizados. Espectros no NIR foram coletados na face radial de 90 corpos de prova e submetidos a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) com tratamentos matemáticos e sem tratamentos. Os modelos desenvolvidos por meio da PLS-DA utilizando a fibra ótica apresentaram maior porcentagem de classificações assertivas, entretanto, os modelos da esfera também obtiveram boas predições. Com isso, a tecnologia NIR se mostrou eficiente na identificação da origem do carvão, independente da via de aquisição espectral.

Palavras-chave: NIRS, identificação de carvão vegetal, modelos preditivos.

Effect of the spectral acquisition pathway in the NIR in the creation of predictive models

Abstract: To detect possible fraud, there is a need to develop techniques capable of identifying the origin of charcoal (native wood or *Eucalyptus*). Therefore, the objective of this work was to verify the influence of the acquisition path of spectra in the NIR in the preparation of classificatory models of the origin of vegetal coals. Coals of four native species (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. and *Apuleia* sp.) And two hybrids of *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*, produced at 500 ° C, were used. NIR spectra were collected on the radial face of the 90 specimens and submitted to partial least squares (PLS-DA) discriminant analysis with mathematical and non-treatment treatments. The models developed using PLS-DA using the optical fiber presented higher percentage of assertive classifications, however, the models of the sphere also obtained good predictions. With this, the NIR technology proved efficient in the identification of the origin of the

coal, independent of the path of spectral acquisition.

Keywords: NIRS, identification of charcoal, predictive models.

1. INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é uma importante fonte de energia no Brasil com o consumo concentrado no mercado interno, mais precisamente no setor siderúrgico. A indústria siderúrgica nacional tem o carvão vegetal como um dos redutores mais importantes, em 2016, o consumo deste produto, no país, alcançou 4,5 milhões de toneladas (IBÁ, 2017).

De todo carvão consumido no país em 2016 (3,8 milhões de toneladas), 84% foi oriundo de madeira de florestas plantadas, o que representa um aumento em relação ao ano de 2015 (82%) (IBÁ, 2017). No decorrer dos anos ocorreu um declínio na utilização de madeiras nativas para a produção de carvão. Acredita-se que essa tendência seja um reflexo da legislação ambiental que dispõe de maior rigor e controle nas operações que envolvem espécies nativas (IBGE, 2017). Porém, ainda há a utilização de florestas nativas manejadas para esse fim, ou a sua utilização de forma ilegal.

A distinção dos carvões vegetais oriundos de florestas plantadas e de florestas nativas é de difícil percepção por esses órgãos ambientais, dificultando a identificação de fraudes quando não descobertas por meio de documentos. Por conseguinte, para melhor atuação de órgãos na fiscalização de carvão vegetal ilegal há a necessidade de desenvolvimento de técnicas de identificação da origem do carvão vegetal que sejam rápidas e eficientes.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica rápida, precisa, não destrutiva que vem sendo cada vez mais utilizada no campo da ciência e tecnologia da madeira. É um método que pode ser usado para distinguir os materiais biológicos em função da sua constituição química. Os estudos em carvão vegetal são relativamente novos e necessitam de aprimoramento, principalmente quanto à distinção dos carvões provenientes de madeiras nativas e de material reflorestado. Mais estudos são necessários quanto ao processo de aquisição dos espectros, uma vez que, essa fase é responsável por produzir informações espectrais úteis.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da via de aquisição de espectros no NIR na confecção de modelos classificatórios da origem de carvões vegetais.

2. MATERIAL E MÉTODOS



2.1 Seleção do material e preparação dos corpos de prova

Espécies nativas do bioma Cerrado e híbridos de *Eucalyptus* foram utilizados neste estudo. As madeiras nativas foram oriundas do Jacarandá (*Jacaranda* sp.), Cedro (*Cedrela* sp.), Peroba (*Aspidosperma* sp.) e Garapa (*Apuleia* sp.). As madeiras de floresta comercial foram originadas de dois híbridos de *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*, aos 6,5 anos de idade. 15 corpos de prova, com dimensões de 3,5 cm × 3,5 cm × 10 cm (R × T × L) e 2,5 cm × 2,5 cm × 10 cm (R × T × L) foram produzidos a partir de cada espécie nativa e dos *Eucalyptus*, respectivamente. Os 90 corpos de prova (15 x 6 materiais biológicos) foram, então, direcionados para a carbonização.

2.2 Carbonização

Os corpos de prova foram carbonizados no forno Macro ATG, desenvolvido pela Universidade Federal de Lavras (UFLA, Brasil) em parceria com o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD, França). Quinze corpos de prova de cada material biológico (4 nativos e 2 híbridos de *Eucalyptus*) foram carbonizados a 500°C, com temperatura inicial de 40°C, taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, 1 hora de residência na temperatura final e 15 horas de resfriamento. Resultando em 90 corpos de prova de carvão vegetal (6 materiais x 15 repetições).

2.3 Aquisição dos espectros no infravermelho próximo e análise multivariada

Os espectros no NIR foram coletados utilizando um espectrômetro Bruker FT-NIR, modelo MPA, em modo de reflexão difusa. As duas vias de aquisição, fibra ótica e esfera integradora, foram utilizadas para aquisição espectral na faixa de 12.500 a 3.600 cm⁻¹ e resolução de 8 cm⁻¹. A coleta foi realizada em duplicata, por meio de 16 varreduras, na face radial de todos os carvões, utilizando o programa OPUS, versão 7.5.

O software estatístico Chemoface v.1.6 (Nunes et al., 2012) foi utilizado para realizar a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Todos os espectros foram analisados sem e com tratamento matemático central da média (MC), 1ª derivada (1D) e variação normal padrão (SNV). A análise classificatória foi utilizada para prever a categoria, origem nativa ou de *Eucalyptus*, das amostras de carvão vegetal. Os modelos foram validados por validação cruzada e independente (2/3 para calibração e 1/3 para a validação) e avaliados quanto ao número e porcentagem de acertos nas predições.

3. RESULTADOS



Os espectros no NIR referentes a todos os carvões originados de madeiras nativas e de *Eucalyptus* são apresentados na Figura 1.

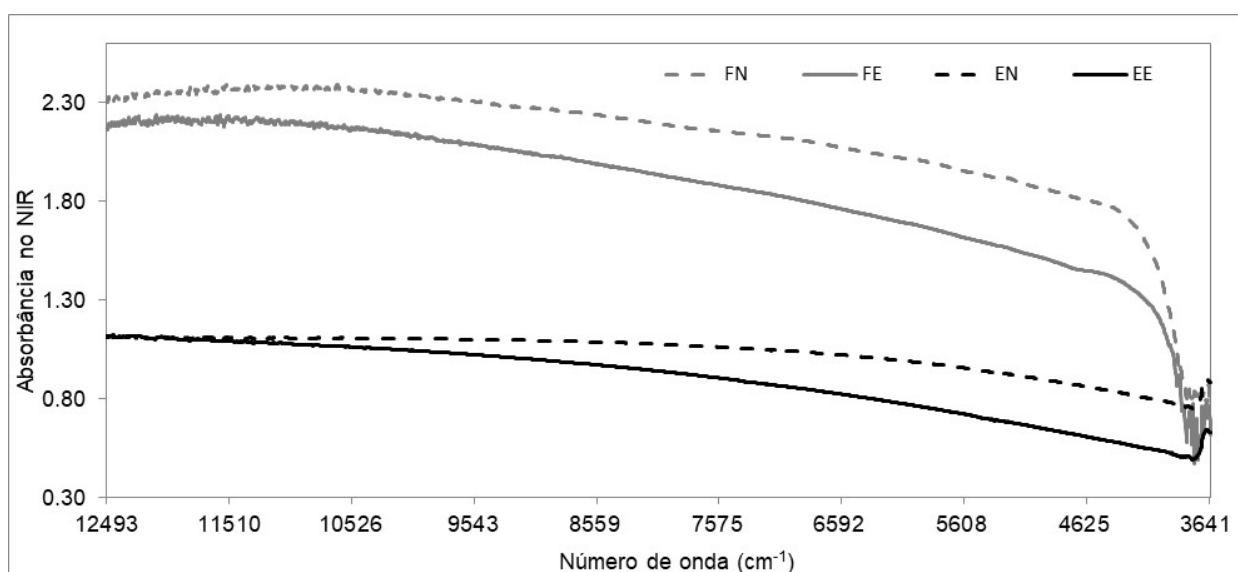


Figura 1. Média dos espectros no NIR coletados em carvões nativos (N) e de *Eucalyptus* (E) via fibra ótica (F) e esfera integradora (E).

FN = Média dos espectros de carvões nativos via fibra ótica. FE = Média dos espectros de carvões de *Eucalyptus* via fibra ótica. EN = Média dos espectros de carvões nativos via esfera integradora. EE = Média dos espectros de carvões de *Eucalyptus* via esfera integradora.

Os modelos classificatórios, gerados por meio da PLS-DA, utilizando espectros coletados nas duas vias de aquisição e validados por validação cruzada, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Predição da origem do carvão por modelos PLS-DA utilizando espectros coletados via fibra ótica (F) e esfera integradora (E) e validados por validação cruzada.

Modelo	Via	Tratamentos matemáticos	Variáveis latentes	Número	Número de acertos	% de acertos
1	F	-	4	90	88	97,78
2		MC	4	90	88	97,78
3		1D	3	90	86	95,56
4		SNV	4	90	88	97,78
5	E	-	4	90	85	94,44
6		MC	4	90	85	94,44

8	SNV	4	90	85	94,44
---	-----	---	----	----	-------

Os modelos classificatórios, gerados por meio da PLS-DA, utilizando espectros coletados por meio das duas vias de aquisição e validados por meio da validação independente, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Predição da origem do carvão por modelos PLS-DA utilizando espectros coletados via fibra ótica e esfera integradora e validação independente.

Via	Mensurado	Predito pelo NIR		Número	Número de acertos	% de acertos
		Nativa	<i>Eucalyptus</i>			
Fibra ótica	Nativa	19	1	20	19	95,00
	<i>Eucalyptus</i>		10	10	10	100,00
	Total			30	29	96,67
Esfera integradora	Nativa	18	2	20	18	90
	<i>Eucalyptus</i>		10	10	10	100
	Total			30	28	93,33

4. DISCUSSÃO

A médias dos espectros sem pré-tratamentos adquiridos no NIR e medidos em amostras de carvão vegetal produzidas a 500°C (Figura 1), apresentaram dois padrões distintos de assinatura espectral. Os espectros adquiridos por meio da fibra ótica obtiveram maiores valores de absorção no NIR que os adquiridos por esfera integradora. A fibra se destacou devido à uma banda de absorção em torno de 4600 cm⁻¹, entretanto, não é possível avaliar tais espectros somente observando-os.

A análise PLS-DA, realizada a partir de dados espectrais não tratados e tratados, foi realizada para gerar modelos classificatórios e estes foram validados por meio da validação cruzada (Tabela 1). Tanto para a fibra quanto para a esfera, os modelos que utilizaram espectros originais e tratados com MC e SNV obtiveram o mesmo comportamento durante as predições. Podendo, então, optar pela utilização de modelos não tratados, já que o objetivo é simplificar o processo de identificação da origem dos carvões vegetais.

As estimativas a partir dos modelos “fibra” obtiveram maior porcentagem de acertos nas classificações em relação aos modelos “esfera” (Tabela 1). O que evidencia a possibilidade de utilização da fibra, com segurança, em ações de fiscalização, já que a mesma possui perfil mais compatível ao uso em campo que a esfera (caráter laboratorial). Entretanto, a esfera obteve 94% de

classificações corretas, e tal resultado também evidencia a possibilidade de sua utilização.

Ao realizar a validação independente (Tabela 2), a porcentagem de classificações corretas diminui. O mesmo ocorreu com Ramalho et al. (2017) ao predizer classes de origem de carvões produzidos em três temperaturas de carbonização. Novamente, as estimativas utilizando fibra foram superiores às utilizando esfera. Evidenciando que a coleta de espectros por meio da fibra gera espectros com mais informações úteis. Porém, a diferença entre as duas é pequena, a esfera errou somente 1 classificação a mais. E o erro dos dois modelos foi ao classificar amostras nativas como *Eucalyptus*, o que ameniza o insucesso. É melhor que o erro seja em dizer que o material é proveniente de *Eucalyptus* que o contrário, assim não gerará acusações incorretas identificando uma fraude.

5. CONCLUSÕES

A identificação da origem de carvões por meio da espectroscopia no NIR associada a PLS-DA foi mais eficiente utilizando espectros coletados por meio da fibra ótica, entretanto, as predições por meio da esfera também foram efetivas e as duas vias podem ser utilizadas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência da Madeira e Tecnologia (DCF/UFLA, Brasil), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

7. REFERÊNCIAS

Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBÁ 2017. São Paulo, 2017. 77 p.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Produção da extração vegetal e da silvicultura 2017. Rio de Janeiro, 2013. 8 p.

Nunes CA, Freitas MP, Pinheiro ACM, Bastos SC. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. Journal of the Brazilian Chemical Society 2012, 23 (11): 2003-2010.

Ramalho FMG, Andrade JMA, Napoli A, Hein PRG. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose. Energy Fuels 2017, 31: 1593-1599.