



**FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO**

**ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS AND MULTIVARIATE  
MODELS TO DISTINGUISH NATIVE AND *Eucalyptus*  
CHARCOAL BASED ON NIR SPECTROSCOPY AND X-RAY  
FLUORESCENCE**

**LAVRAS – MG**

**2019**

**FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO**

**ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS AND MULTIVARIATE MODELS TO  
DISTINGUISH NATIVE AND *Eucalyptus* CHARCOAL BASED ON NIR  
SPECTROSCOPY AND X-RAY FLUORESCENCE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Ciência e Tecnologia da Madeira, para obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Orientador

Dr. Alfredo Napoli

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2019**

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

Ramalho, Fernanda Maria Guedes.

Artificial neural networks and multivariate models to distinguish native and *Eucalyptus* charcoal based on NIR Spectroscopy and X-ray fluorescence / Fernanda Maria Guedes Ramalho. - 2019.

92 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Alfredo Napoli.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. NIRS. 2. Origem do carvão vegetal. 3. RNAs. I. Hein, Paulo Ricardo Gherardi. II. Napoli, Alfredo. III. Título.

**FERNANDA MARIA GUEDES RAMALHO**

**ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS AND MULTIVARIATE MODELS TO  
DISTINGUISH NATIVE AND *Eucalyptus* CHARCOAL BASED ON NIR  
SPECTROSCOPY AND X-RAY FLUORESCENCE**

**REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS E MODELOS MULTIVARIADOS PARA  
DISTINÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NATIVO E DE *Eucalyptus* COM BASE EM  
ESPECTROSCOPIA NIR E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Ciência e Tecnologia da Madeira, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 18 de dezembro de 2019.  
Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA  
Dr. Tiago José Oliveira Pires UFLA  
Dra. Franciane Andrade de Pádua UFSCar  
Dra. Vássia Carvalho Soares IFMG

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein  
Orientador

Dr. Alfredo Napoli  
Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2019**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus! É nele que encontro paz e fé para acreditar e seguir.

Agradeço aos meus pais, Euzélia e Domingos, que sempre me incentivaram e não mediram esforços para me verem voar. Sei que esse título não é um sonho só meu!

Aos meus irmãos, Guilherme e Fabrício, que fizeram a minha parte enquanto eu estava ausente. À minha sobrinha, Clara, que chegou para trazer mais alegria aos meus dias. A palavra amor fez mais sentido depois de você.

Aos meus avós, Maria Francisca (in memoriam) e Murilo, que me criaram com muito amor e zelo. Ter um anjo te protegendo torna a caminhada mais suave.

Aos meus afilhados, João Gabriel, Pedro Augusto e Enzo Eduardo, por cada sorriso inocente, cada “por quê” e amor em forma de abraço.

Aos meus familiares, principalmente os que trabalham na educação pública, pelo incentivo, inspiração, ligações e conselhos durante todos esses anos.

Ao Brenon, por todo amor, força e companheirismo durante todos esses anos. Sem você por perto, a caminhada seria muito pesada.

À minha querida M4, minha família em Lavras. Taiane, Ximena, Gabriela, Nara, Geise e Emanuella, muito obrigada por todos os momentos vividos, desde os sorrisos até os silêncios. Nossas histórias serão, para sempre, guardadas e contadas com muito carinho. Aos amigos e agregados da casa, Taiana, Mônica, Lidy, Rodrigo, Jonnys, Jordão, Raul, Breno, Juninho e Anna.

Aos amigos que a generosa Lavras e CTM me presentearam. Vocês fizeram essa caminhada ficar mais agradável.

Ao meu orientador, Paulo Hein, pela confiança, conhecimentos compartilhados, incentivo e dedicação. Ao meu coorientador, Alfredo Napoli, também pela confiança, apoio e parceria. Vocês me inspiram!

À equipe NIR e NEMAD por todas as experiências compartilhadas.

A todos os amigos e colegas de profissão por todas as conversas, troca de experiências e conselhos.

À querida Raisia, por toda paciência, sorrisos diários e por sempre estar disposta a nos ajudar.

Aos professores do PPGCTM pelos conhecimentos compartilhados e dedicação à profissão.

Aos membros das bancas de defesa de projeto, qualificação e tese por todas as colaborações enriquecedoras.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

À Université de Lille e Erasmus Mundus pela oportunidade de ter uma experiência fantástica no doutorado sanduíche.

E, por fim, muito obrigada a todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha trajetória.

*“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo.” (Paulo Freire)*

## RESUMO

O carvão vegetal é uma importante fonte de energia no Brasil e pode ter a sua origem por meio de madeira nativa ou plantada. A utilização de madeiras provenientes de florestas nativas para tal finalidade é proibida em muitos estados do país, uma vez que essas podem não ter sido manejadas de forma sustentável. Há a necessidade de desenvolvimento de métodos rápidos e eficientes para a distinção de carvões provenientes de madeiras nativas e de eucaliptos (utilizado em reflorestamentos), e assim coibir o comércio ilegal. O objetivo geral deste estudo foi distinguir carvão vegetal de madeiras nativas e de *Eucalyptus* por meio de modelos multivariados com base nas assinaturas espectrais no infravermelho próximo (NIR) e rede neural artificial baseada na porcentagem de elementos minerais. Carvões produzidos em diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600 e 700°C) e fornos de carbonização a partir de madeiras nativas (*Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp., *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp. e *Gochnatia* sp.) e madeiras de híbridos de *Eucalyptus* sp. provindos de plantios florestais comerciais, foram investigados. Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) com base nos espectros no NIR coletados na face radial das amostras de madeira e de carvão, foram realizadas para identificar a espécie madeireira, a origem do carvão e a temperatura de carbonização. A composição e proporção dos elementos minerais presentes nos carvões foram determinadas por fluorescência de raios X. Redes neurais artificiais (RNAs) foram treinadas com base na composição mineral dos carvões para prever a origem dos mesmos. Os modelos PLS-DA ajustados a partir de espectros não tratados das madeiras apresentaram uma grande porcentagem de classificações corretas (86 a 100%) para as espécies nativas, exceto para as amostras de eucalipto que foram confundidas entre as duas variedades clonais. Para os carvões, o gráfico dos scores da PCA revelou que a similaridade espectral é maior entre os corpos de prova produzidos na mesma temperatura que entre os da mesma espécie, isso demonstra a importância desse efeito de processo. Os modelos PLS-DA, baseados em espectros NIR foram eficientes na previsão das temperaturas de carbonização, classificando corretamente 87% das amostras e na previsão da origem nativa ou *Eucalyptus* dos carvões, principalmente quando a classificação da origem foi feita em função da temperatura de carbonização. As RNAs com base no teor de elementos minerais apresentaram potencial para previsão das espécies e da origem nativa ou *Eucalyptus*, classificando corretamente 74,5% e 97,9% das amostras do lote teste, respectivamente. Todas as técnicas utilizadas no estudo possuem potencial para utilização em ações de fiscalização.

**Palavras-chave:** NIRS. Elementos minerais do carvão. Origem do carvão vegetal. Madeira. Modelos preditivos. RNAs.

## ABSTRACT

Charcoal is an important source of energy in Brazil and can be sourced from native or planted wood. The use of wood from native forests for this purpose is prohibited in many states of the country as they may not have been managed sustainably. There is a need to develop fast and efficient methods for distinguishing charcoal from native woods and *Eucalyptus* (used in reforestation), and thus curbing illegal trade. The general objective of this study was to distinguish charcoal from native and *Eucalyptus* woods by multivariate models based on near infrared (NIR) spectral signatures and artificial neural network based on the percentage of mineral elements. Charcoal produced at different temperatures (300, 400, 500, 600 and 700°C) and carbonization furnaces from native woods (*Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp., *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp. and *Gochnatia* sp.) and woods of *Eucalyptus* sp. from commercial forest plantations were investigated. Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) based on NIR spectra collected on the radial face of the wood and charcoal samples were performed to identify the timber species, the origin of charcoal and the carbonization temperature. The composition and proportion of the mineral elements present in the charcoal were determined by X-ray fluorescence. Artificial neural networks (ANNs) were trained based on the mineral composition of the charcoal to predict their origin. The PLS-DA wood models made from untreated NIR spectra showed a large percentage of correct classifications (86 to 100%) for native species, except for *Eucalyptus* samples that were confused between the two varieties. The graph of the PCA scores revealed that the spectral similarity is greater among the charcoal produced at the same temperature than among the same species, which demonstrates the importance of this process effect. PLS-DA models based on NIR spectra were efficient in predicting carbonization temperatures, correctly classifying 87% of the samples and in predicting the native origin or charcoal *Eucalyptus*, especially when the origin classification was made as a function of the carbon temperature. carbonization. RNAs based on mineral element content showed potential for prediction of species and native origin or *Eucalyptus*, correctly classifying 74.5% and 97.9% of samples from the test batch, respectively. All techniques used in the study have potential for use in enforcement actions.

**Keywords:** NIRS. Mineral elements of charcoal. Origin of charcoal. Wood. Predictive models. RNAs.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Pirólise da madeira</b> .....	14
<b>2.2</b>	<b>Utilização do carvão vegetal no Brasil</b> .....	16
<b>2.3</b>	<b>Carvão vegetal legal x ilegal</b> .....	16
<b>2.4</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho Próximo</b> .....	18
<b>2.4.1</b>	<b>Fundamentos da Espectroscopia no NIR</b> .....	18
<b>2.4.2</b>	<b>Utilização da Espectroscopia no NIR em carvão</b> .....	19
<b>2.5</b>	<b>Fluorescência de raios X</b> .....	21
<b>2.6</b>	<b>Análise estatística multivariada</b> .....	23
<b>2.7</b>	<b>Redes Neurais Artificiais</b> .....	26
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	27
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	28
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS</b> .....	32
	<b>ARTIGO 1 - RAPID DISCRIMINATION OF WOOD SPECIES FROM NATIVE FOREST AND PLANTATIONS USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY</b> .....	32
	<b>ARTIGO 2 - ESPECTROCOPIA NO NIR PARA IDENTIFICAR A ORIGEM DO CARVÃO VEGETAL DE <i>Eucalyptus</i> E DE ESPÉCIES NATIVAS DOS BIOMAS CERRADO E AMAZÔNIA</b> .....	49
	<b>ARTIGO 3 - ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS TO DISTINGUISH CHARCOAL FROM <i>Eucalyptus</i> AND NATIVE FORESTS BASED ON THEIR MINERAL COMPONENTS</b> .....	69

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é uma importante fonte de energia no Brasil e o país ocupa a primeira posição entre os principais produtores mundiais (FAOSTAT, 2018). O seu consumo está concentrado no mercado interno, mais precisamente no setor siderúrgico. Plantios florestais são implantados para a produção de madeira destinada a esse setor, porém, ainda há o uso de florestas nativas manejadas para esse fim e também existe a possibilidade da sua utilização de forma ilegal.

A utilização de madeiras nativas para a produção de carvão vegetal é proibida em muitos estados, uma vez que o manejo dessas florestas pode não ser de forma sustentável e, com isso, poderá ocorrer o aumento do índice de desmatamentos no país. Dessa forma, há ações de fiscalização para deter a produção, transporte e comércio de carvão produzido ilegalmente.

A identificação da fraude quando não é perceptível por meio de adulteração de notas fiscais e outros documentos é difícil, uma vez que é grande a semelhança entre os carvões oriundos de florestas plantadas e nativas.

Diante da dificuldade de diferenciação dos carvões produzidos utilizando madeira de florestas legalizadas das ilegais, há a necessidade de desenvolvimento de métodos rápidos que possam ser capazes de realizar essa discriminação e auxiliar nas ações de fiscalização.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica rápida, precisa e 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. Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando a NIRS associada a análises qualitativas ou classificatórias (COSTA et al., 2018; DAVRIEUX et al., 2010; MONTEIRO et al., 2010; MUÑIZ et al., 2013; NISGOSKI et al., 2015; RAMALHO et al., 2017; VIEIRA et al. 2019), com o objetivo de classificar os carvões, bem como análises quantitativas (ANDRADE et al., 2012; COSTA et al., 2018), com o objetivo de prever propriedades tecnológicas. Os estudos em carvão vegetal são relativamente novos e necessitam de aprimoramento, principalmente quanto à distinção dos carvões provenientes de madeiras nativas e implantadas. Também necessitam de aumento e diversidade do banco de

dados, além do melhor entendimento das influências associadas ao processo de produção do carvão.

A análise por fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica utilizada em rotinas analíticas para identificação e mensuração de elementos minerais. Também se caracteriza como método rápido e não destrutivo. Essa técnica pode ser aplicada nos estudos com carvão vegetal, já que é consolidada em diversas outras áreas da ciência (KIM et al. 2013; BREWER et al. 2009; BOURAOUI et al. 2015). Porém, a aplicação da fluorescência de raios X neste estudo é realizada em uma abordagem inovadora, pois ainda não existe na literatura resultados de composição elementar do carvão como fator chave para diferenciar materiais de acordo com sua procedência.

Redes neurais artificiais (RNAs) são técnicas computacionais que apresentam modelos matemáticos capazes de classificar e prever propriedades dos materiais. Alguns estudos foram realizados para detecção de defeitos em madeira (WENSHU et al., 2015), para classificação de lâminas de madeira (CASTELLANI; ROWLANDS, 2009) e para classificação de amostras de madeiras provenientes de diferentes espécies (NISGOSKI et al., 2017; CUI et al., 2019) utilizando RNAs. No entanto, não há trabalhos que aplicaram tal técnica na classificação da origem do carvão vegetal, nem na identificação da espécie de madeira precursora.

Por conseguinte, as seguintes hipóteses foram construídas:

- Os carvões de madeira oriunda de florestas nativas e de *Eucalyptus* apresentam diferenças na sua composição química em função da madeira que o originou e a técnica NIR pode ser utilizada na captação dessas variações e para distinção desses materiais.
- Devido aos tratamentos silviculturais do *Eucalyptus*, pode haver diferença quanto a absorção de minerais pelas árvores em comparação com as florestas nativas.
- A diferença nas quantidades de minerais absorvidos e retidos pode refletir na abundância desses componentes nas diferentes classes de madeiras (nativas e *Eucalyptus*).
- Os carvões produzidos por meio de material de origem nativa e de *Eucalyptus* irão herdar os diferentes minerais contidos antes na madeira e redes neurais podem ser utilizadas para classificá-los.

Com isso, o objetivo geral deste estudo foi distinguir carvão vegetal oriundo de madeiras nativas e de *Eucalyptus* por meio de modelos multivariados com base nas

assinaturas espectrais no NIR e rede neural artificial baseada na porcentagem de elementos minerais.

Os objetivos específicos desta tese estão listados a seguir:

1. Verificar a eficiência da espectroscopia NIR em discriminar amostras de madeira de florestas nativas e plantações comerciais por meio de análise de componentes principais e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (Artigo 1);

2. Desenvolver modelos de classificação da origem do carvão vegetal com base nos espectros no infravermelho próximo independentes da temperatura e da faixa de temperatura da carbonização utilizando análise discriminante por mínimos quadrados parciais (Artigo 2) e

3. Desenvolver redes neurais artificiais para classificar a origem do carvão vegetal (floresta nativa ou plantada) e as espécies precursoras com base em sua porcentagem de minerais determinada por Fluorescência de raios X (Artigo 3).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Pirólise da madeira

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

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

Segundo Brito (1990), durante a conversão da madeira em carvão vegetal, o carbono é concentrado e ocorrem vários fenômenos químicos e físicos, resultando em um sólido carbonoso chamado de carvão e uma parcela gasosa. Uma parte dos gases são condensados gerando o líquido pirolenhoso e a outra parte são os gases não-condensáveis, os quais possuem fração inflamável (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, dentre outros).

A degradação dos polímeros depende de sua estabilidade térmica e cada um possui uma faixa de temperatura em que irá ocorrer a quebra de suas ligações químicas. Dentre os constituintes químicos da madeira, as hemiceluloses possuem a menor estabilidade térmica, e sua degradação ocorre em temperaturas entre 225°C a 325°C. A degradação térmica da celulose ocorre entre 325°C a 375°C. Devido a suas ligações químicas, a lignina é o constituinte da madeira mais resistente termicamente, sua degradação térmica ocorre entre 250°C a 500°C. Com a degradação desses polímeros há perdas de massa do material, em que até 600°C, a perda de massa alcança mais de 80%, 95% e 60% para a celulose, as hemiceluloses e a lignina, respectivamente (ALÉ; KOTILAIMEN; ZAMAN, 2002).

A matéria prima pode influenciar na qualidade do carvão vegetal produzido em função de suas propriedades químicas, físicas e anatômicas. As principais propriedades de interesse, durante o processamento do material para posterior utilização como fonte de energia, correspondem à umidade, ao poder calorífico, às proporções de carbono fixo, ao teor de materiais voláteis, ao teor de cinzas ou minerais, ao teor de metais alcalinos e à proporção de celulose e lignina (MCKENDRY, 2002). Quanto à anatomia, o cerne das árvores produz mais carvão que o alburno (TRUGILHO; DA SILVA, 2001). A madeira com alta densidade e com

conteúdo elevado de lignina possui características adequadas para obtenção de um carvão de boa qualidade, sendo considerada, então, madeira de boa aptidão (BRAND, 2010). O rendimento em carvão está relacionado com a lignina, que oferece maior resistência à degradação térmica. Comparada com a holocelulose, possui em sua estrutura grande número de ligações duplas e simples entre carbonos, as quais são difíceis de quebrar (PEREIRA, 2012). Uma das mais importantes características para a identificação de madeira de boa aptidão para produção de carvão vegetal de boa qualidade é a densidade básica da madeira (MOURA; FIGUEIREDO, 2002; TRUGILHO et al., 1997), pois influencia a densidade relativa aparente e a produção do carvão vegetal (TRUGILHO et al., 1997; VALE et al., 2001). Com isso, outras particularidades do carvão vegetal são influenciadas por esta característica da madeira, como a densidade energética, a quantidade de carbono redutor e a resistência mecânica (ASSIS et al., 2012).

Há também influências do processo, pois quanto maior a temperatura final de carbonização, menor é o rendimento gravimétrico em carvão com tendência de estabilização nas temperaturas mais elevadas (TRUGILHO; DA SILVA, 2001). Outro fator é a taxa de aquecimento, à medida em que se aumenta a velocidade em que o forno é aquecido o rendimento gravimétrico em carvão diminui (ANTAL JUNIOR, 2003), favorecendo a volatilização da biomassa.

Os fornos utilizados no processo de carbonização, em sua grande maioria, são considerados como rudimentares. Geralmente, sua estrutura é de alvenaria e não há controle da temperatura de carbonização ou da recuperação dos produtos voláteis que são liberados durante o processo de pirólise da madeira. O forno tipo rabo quente é o modelo mais simples dos fornos de alvenaria, sua construção é em forma de colméia com orifícios para a entrada de ar e há controle dessas entradas durante todo o processo, por meio de fechamento progressivo desses orifícios. A avaliação das fases da carbonização é realizada pela coloração da fumaça produzida (FERREIRA, 2000). Esses fornos rabo quente são principalmente utilizados por pequenos e médios produtores de carvão vegetal. Há também a utilização de fornos maiores, como o retangular, desenvolvido pela Vallourec & Mannesman. Esses fornos permitem a carga e a descarga de forma mecanizada e são construídos com tijolos maciços e estruturas metálicas, como portas e vigas. Possuem um sistema de recuperação do alcatrão e há controle da carbonização por meio da identificação da temperatura, utilizando pirômetro por infravermelho em vários pontos do forno (RAAD, 2000). Porém, devido às dimensões do forno, a carbonização é heterogênea e a qualidade do carvão varia em função da posição dentro do equipamento (PINHEIRO et al., 2006).

## **2.2 Utilização do carvão vegetal no Brasil**

Dentre os dez maiores produtores mundiais de carvão vegetal, o Brasil ocupa a primeira posição, detendo 19,29% dessa produção (FAOSTAT, 2018). O consumo desse produto está basicamente concentrado no mercado interno, assim como o consumo da lenha, dos serrados e dos painéis de madeira industrializadas, apesar de vários produtos da cadeia serem exportados (ABRAF, 2013; IBÁ, 2015).

O carvão produzido a partir de florestas plantadas é uma importante fonte de energia utilizada na redução do minério de ferro no setor siderúrgico, principalmente no Brasil (ABRAF, 2013). O Anuário aponta, ainda, que o Brasil é o único país que produz ferro gusa utilizando carvão vegetal em sua redução. Segundo o relatório anual do Instituto Brasileiro de Árvores, IBÁ (2019), dos 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas no país, 12% é destinado ao segmento de siderurgia a carvão vegetal.

A indústria siderúrgica nacional tem o carvão vegetal como um dos redutores mais importantes. Em 2018, o consumo de carvão no país alcançou 4,6 milhões de toneladas. Existem, no Brasil, mais de 130 indústrias que utilizam o carvão no processo de produção do ferro-gusa, ferro-liga e aço (IBÁ, 2019). Essas indústrias estão distribuídas em alguns estados brasileiros, sendo Minas Gerais o maior polo siderúrgico consumidor de carvão (IBÁ, 2017; IBÁ, 2019).

Além do setor siderúrgico, o carvão vegetal é destinado a outros fins industriais, como a indústria farmacêutica, empresas produtoras de filtros de máscaras contra gases, purificação de água e bebidas, dentre outros (SOUZA et al., 2016). Outro destino do carvão vegetal é o uso doméstico com a cocção de alimentos, popularmente chamado de churrasco, e em lareiras (DIAS JÚNIOR et al., 2015). Em 2015, o Brasil consumiu 871 mil toneladas de carvão, 0,14% da produção total do país, em uso doméstico e em pequenas aplicações comerciais, como restaurantes (BRASIL, 2016).

## **2.3 Carvão vegetal legal x ilegal**

O carvão vegetal é considerado ilegal quando é proveniente de madeiras que não foram devidamente manejadas para esse fim. Alguns estados brasileiros ainda autorizam a utilização de matas nativas, desde que sejam manejadas de forma sustentável. Porém, a

maioria dos estados proíbe a utilização dessas florestas e somente aceita a utilização de madeiras provenientes de florestas plantadas, em sua maioria plantações de eucaliptos.

De toda madeira de florestas plantadas produzida no Brasil, 12 % foi utilizada na produção de carvão vegetal em 2018. Dos 166,0 milhões de m<sup>3</sup> de madeira produzida com o gênero *Eucalyptus* em 2018, 23,4 milhões de m<sup>3</sup> foram destinados à produção de carvão (IBÁ, 2019).

De todo carvão consumido no país em 2018, 91% foi oriundo de madeira de florestas plantadas, o que representa um aumento em relação ao ano de 2017 (84%) (IBÁ, 2019). O consumo de carvão originado de florestas nativas em siderúrgicas em Minas Gerais, por exemplo, vem diminuindo e um dos motivos pode ser a pressão realizada pelos órgãos de fiscalização ambiental. A lei 18.365/2009 que determina a redução de forma progressiva do consumo de produtos e subprodutos florestais originados da vegetação nativa, em especial o carvão vegetal, alterou a legislação florestal desse estado que é o polo siderúrgico brasileiro (IBÁ, 2017).

No decorrer dos anos ocorreu declínio na utilização de madeiras nativas para a produção de carvão. Acredita-se que essa tendência seja reflexo da legislação ambiental, que dispõe de maior rigor e controle nas operações que envolvem espécies nativas (IBGE, 2017). Além disso, há também o aumento da implantação de florestas de *Eucalyptus* e de outras culturas florestais, com o objetivo de utilização no setor madeireiro em vez de florestas nativas.

Ainda que haja esse declínio na utilização de árvores nativas para produção de carvão, há a produção e comércio de forma ilegal. Principalmente no Norte e Centro-Oeste do Brasil, onde a demanda por madeira é alta, a autorização pelos órgãos ambientais de exploração de florestas nativas não impede o desmatamento ilegal e esse pode não ser contabilizado. Nas regiões Sul e Sudeste há maior escassez de matas nativas e maior concentração de indústrias siderúrgicas, o que levou ao aumento de florestas plantadas para suprir a demanda de madeira (IBGE, 2013).

Há muitos casos em que é transportado o carvão vegetal licenciado junto ao carvão vegetal não licenciado, geralmente de origem vegetal nativo, ou em que o Documento de Origem Florestal (DOF) e as notas fiscais são fraudadas. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e a Polícia Federal são órgãos que realizam trabalhos de fiscalização ambiental para coibir tais fraudes. Em todos estes casos, dos muitos existentes, a identificação da fraude foi por meio da detecção de documentos fraudados. A distinção dos carvões vegetais oriundos de florestas plantadas e de florestas

nativas é de difícil percepção por esses órgãos ambientais, dificultando a identificação de fraudes quando não descobertas por meio de documentos. Atualmente a distinção entre carvões provenientes de diferentes espécies florestais é possível por meio de análise anatômica. Porém, esse processo é demorado e exige a experiência de profissionais capacitados que nem sempre trabalham em órgãos de fiscalização. Por conseguinte, para melhor atuação de órgãos na fiscalização de carvão vegetal ilegal há a necessidade de desenvolvimento de técnicas de identificação da origem do carvão vegetal que sejam rápidas e eficientes.

## **2.4 Espectroscopia no Infravermelho Próximo**

### **2.4.1 Fundamentos da Espectroscopia no NIR**

A espectroscopia consiste em processos nos quais a luz ou a radiação, associada aos seus comprimentos ou números de onda, é utilizada para produzir um espectro (SKOOG & LAERY, 1992). De acordo com Pasquini (2003), a técnica espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é baseada na radiação eletromagnética que se estende na faixa de comprimento de onda de 750 nm a 2.500 nm ou de número de onda de 13300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A NIRS se baseia na espectroscopia vibracional, que mede a interação da luz com o material estudado (NAES et al., 2002; PASQUINI, 2003). A técnica mede a interação da radiação com as ligações químicas dos constituintes do material utilizado e não diretamente com o constituinte químico. A interação ocorrerá se houver ressonância entre o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química e a onda eletromagnética. O espectrômetro emite radiação sobre a amostra e os sensores captam variações nas vibrações moleculares dos constituintes químicos nela existentes. Tais componentes irão absorver, refletir e transmitir de forma particular a radiação que lhes são incididas. Em dada faixa de comprimento de onda, algumas frequências serão absorvidas, outras não serão, enquanto algumas serão parcialmente. Essa figura complexa da intensidade de absorção versus o comprimento de onda, constitui o espectro de absorção de uma substância ou amostra (PASQUINI, 2003). Devido a essa especificidade de resposta à absorção, o espectro no NIR funciona como uma impressão digital de cada material. Diante disso, essa técnica pode ser utilizada em diversas aplicações nos diferentes campos da ciência.

A técnica NIRS apresenta características como rapidez na análise (um minuto ou menos por amostra), exige preparação mínima da amostra, é não destrutiva, não invasiva, com

alta penetração do feixe de radiação emitida, adequada para uso em linha e aplicação universal em material que contenha moléculas com ligações C-H, N-H, S-H ou O-H (PASQUINI, 2003).

#### 2.4.2 Utilização da Espectroscopia no NIR em carvão

Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo associada a análises qualitativas ou classificatórias (COSTA et al., 2019; DAVRIEUX et al., 2010; MONTEIRO et al., 2010; MUÑIZ et al., 2013; NISGOSKI et al., 2015; RAMALHO et al., 2017) e análises quantitativas (ANDRADE et al., 2012; COSTA et al., 2018) de carvão vegetal.

Davrieux et al. (2010) verificaram a viabilidade da utilização de espectroscopia de reflexão na região do infravermelho médio - MIR e na região do infravermelho próximo - NIR na discriminação dos diferentes tipos de carvões vegetais moídos derivados de ipê (*Tabebuia serratifolia*) e eucalipto (*Eucalyptus grandis*), madeiras cuja origem é proveniente de florestas nativas e plantações, respectivamente. Tanto para os espectros coletados no infravermelho próximo quanto no infravermelho médio (MIR), ocorreu a separação dos mesmos em dois grupos ao realizar a análise de componentes principais. Em um grupo, concentraram-se os escores da PCA referentes ao eucalipto e, em outro, os referentes ao ipê. Porém, a separação foi melhor utilizando o MIR.

Monteiro et al. (2010) avaliaram a capacidade da NIRS associada à análise de componentes principais (PCA) na discriminação dos processos de carbonização e na identificação da origem da madeira utilizada na carbonização. Foram utilizados carvões moídos produzidos por meio de amostras de carvão vegetal obtidos a partir de *Eucalyptus* no comércio local (forno desconhecido), amostras de carvão de eucaliptos produzidos em fornos industriais e carvões de árvores nativas e de eucaliptos produzidos em forno mufla (laboratorial). Com a PCA não foi possível a separação dos espectros das amostras de carvões nativos e de carvões provenientes de eucaliptos, mas foi possível distinguir o processo de carbonização ao aplicar o tratamento de primeira derivada nos dados.

Muñiz et al. (2013) estudaram carvões produzidos a partir de quatro espécies de madeira e com temperatura final de 450°C por meio da técnica NIRS, com a finalidade de desenvolver um método para identificar a fonte de amostras de carvão. Foram utilizados carvões do gênero *Eucalyptus* e três espécies nativas que, por meio da PCA, dividiram-se em quatro grupos diferentes.

Nisgoski et al. (2015) testaram o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo na discriminação de espécies em carvão vegetal de *Brosimum acutifolium*, *Ficus citrifolia*, *Hieronyma laxiflora* e *Sapium glandulosum* com base no material sólido. Os carvões foram produzidos em temperatura final de 450°C e os espectros, tanto da madeira quanto do carvão, foram coletados na amostra maciça. Por meio da PCA, as amostras de madeira se diferenciaram em função das espécies, enquanto as amostras de carvão só se dividiram em dois grupos em função da família.

Ramalho et al. (2017) avaliaram o potencial da espectroscopia de infravermelho próximo acoplada a análises multivariadas para distinguir o carvão vegetal produzido de madeira plantada e nativa, bem como a influência da temperatura final. Os autores utilizaram as temperaturas finais de carbonização 300, 500 e 700°C e coletaram os espectros nos carvões maciços. Os espectros apresentaram tendências semelhantes em função da temperatura utilizada na produção do carvão e, ao realizar a PCA, três grupos se formaram também em função desse fator. Ao realizar a PCA com os espectros separados em lotes por temperaturas finais, dois agrupamentos se formaram em função das espécies utilizadas, um com espécies nativas e o outro com eucaliptos. A previsão das amostras por PLS-R como nativas ou plantadas obteve valores de  $R^2$  entre 0,479 e 0,817 e a porcentagem de classificações corretas variou de 66 a 100%.

Costa et al. (2019) utilizaram a espectroscopia NIR e estatísticas multivariadas para classificar o carvão vegetal comercial para uso doméstico em categorias e estimar sua qualidade. Os modelos PLS-DA permitiram classificar o produtor e a qualidade do carvão (em termos de teor de carbono fixo) com mais de 95% de acerto. Concluíram também que os espectros no NIR registrados tanto pela esfera integradora ou pela fibra ótica podem ser usados nas classificações.

Andrade et al. (2012) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar o material volátil, o teor de carbono fixo e o rendimento gravimétrico do carvão vegetal a partir de madeira de eucalipto. Utilizaram as temperaturas finais de carbonização 350, 450, 550 e 900°C e, ao observar os espectros, foi possível notar uma tendência dos mesmos em função da temperatura. Porém, ao realizar a PCA, não se dividiram em grupos. Encontraram  $R^2$  da calibração e validação cruzada entre 0,69 e 0,94 para as propriedades estudadas.

Costa et al. (2018) estabeleceram modelos multivariados baseados em espectros no infravermelho próximo para estimar a temperatura final, densidade aparente e rendimento gravimétrico do carvão vegetal de *Eucalyptus*, além da classificação dos mesmos em função

da temperatura final de carbonização. Os carvões foram produzidos nas temperaturas finais 400, 500, 600 e 700°C e os espectros foram adquiridos no corpo de prova maciço. Ao aplicar PLS, as estimativas do rendimento gravimétrico do carvão geraram  $R^2$  da calibração e validação entre 0,84 e 0,85. Para a densidade aparente do carvão, os valores de  $R^2$  variaram entre 0,00 e 0,94. Para a estimativa da temperatura final de carbonização, os autores obtiveram valores de  $R^2$  entre 0,95 a 0,97. As análises utilizando a PLS-DA para a classificação das temperaturas finais de carbonização apresentaram 97,5 a 100% de acertos.

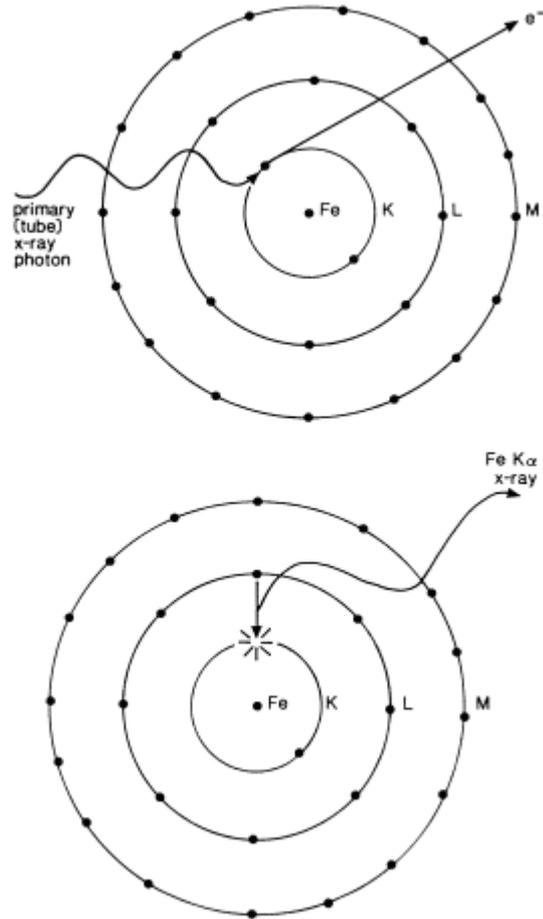
Diante dos trabalhos mencionados, é possível inferir que a espectroscopia no infravermelho próximo é sensível à espécie, ao tipo de forno e à temperatura final utilizados no processo de carbonização. Porém, mais estudos são necessários para o aprimoramento dessa técnica.

## 2.5 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica versátil que pode ser aplicada em amostras no estado sólido ou líquido e não há a necessidade de preparação exaustiva do material a ser analisado, além de ser um método não destrutivo (SKOOG et al., 2009). A técnica se baseia na radiação de comprimento de onda que varia entre 0,01 a 10 nm (nanômetro) o que corresponde a energias entre 0,1 a 100 KeV (kilo-electronvolt).

Os princípios da fluorescência de raios X podem ser representados como mostrado na Figura 1, em que um fóton de raios X de alta energia (do tubo de raios X) remove um elétron de um orbital. Um elétron pode ser removido de qualquer uma das camadas ocupadas por este processo. No caso da Figura 1, foi removido um elétron da camada K e uma vaga foi criada deixando o átomo em um estado altamente instável. A fim de recuperar a estabilidade, um elétron da camada L ou M cai o gradiente de energia potencial para preencher esta vaga. A energia excedente que deve ser perdida para que esta transição ocorra é emitida como um raio X com uma característica energética da diferença entre os dois níveis orbitais (POTTS, 1987). As radiações X de energia característica resultantes dessas transições possibilita identificar a espécie atômica contida na transição e a determinação da sua abundância. A energia da radiação de fluorescência permite detectar o elemento e a sua intensidade propicia que a medição de sua concentração na amostra analisada seja efetuada por meio de prévia calibração (JENKINS et al, 1995).

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de fluorescência de raios X de um átomo de ferro levando à emissão de raios X.



Fonte: POTTS, 1987.

A instrumentação básica de um espectrômetro convencional de fluorescência de raios X é dotada de um tubo de raios X que emite radiação policromática usada para excitar a amostra e um espectrômetro usado para detectar o espectro de fluorescência de raios X emitido pela amostra (POTTS, 1987).

Essa técnica vem sendo aplicada em atividades industriais para controle da qualidade dos produtos que exigem rotinas analíticas rápidas (SANTOS et al., 2013). A fluorescência de raios X está consolidada em várias áreas e sua aplicação é frequente em diversos estudos relacionados à arqueologia, ciências ambientais, ciência do solo, mineração, metalurgia e química.

Kim et al. (2013) avaliaram metais inorgânicos em biochars de carvalho, eucalipto, pinus e cedro japonês por meio da espectrometria de fluorescência de raios-X e encontraram

Si, K, Ca, Al, Mg, Na, P e Fe em todos os materiais estudados. O Mn somente não foi identificado no cedro. Brewer et al. (2009) estudaram a composição de cinzas de amostras de Switchgrass (gramínea), palha de milho e de madeira de folhosa (não especificado) por espectroscopia de fluorescência de raios X pelo método de pastilhas prensadas e encontraram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, Cl,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , MgO,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SO}_3$  em todas as variedades estudadas. Porém, o potencial desta técnica para detectar a origem da matéria prima precursora do carvão vegetal ainda não foi avaliado.

## 2.6 Análise estatística multivariada

A análise estatística multivariada se refere a uma área da estatística em que há o estudo das numerosas variáveis simultaneamente. A análise multivariada de dados pode ser classificada como quantitativa, nesse caso o objetivo é estimar variáveis das amostras, ou classificada como qualitativa, quando a pretensão é classificar ou explorar os dados (BRERETON, 2003). Os métodos a serem utilizados dependem do objetivo de cada pesquisa realizada.

A análise de componentes principais (PCA) é a técnica mais utilizada em análises qualitativas associadas a dados espectrais, por exemplo (NAES et al., 2002). Essa técnica possibilita a investigação de um banco de dados grande e a ideia central está relacionada à redução desse conjunto de dados a ser analisado. A PCA possui como objetivo central a redução da dimensionalidade de um conjunto de dados multivariados e isso é obtido por meio da transformação em um novo conjunto de variáveis conhecido como componentes principais (PCs). Os componentes principais permitem resumir o conjunto em um número menor de variáveis representativas que explicam coletivamente a maior parte da variabilidade no conjunto original (JAMES et al., 2013). O primeiro componente principal é a combinação linear das variáveis originais, cuja variação é maior entre todas as combinações lineares possíveis. O segundo componente principal é a combinação linear das variáveis originais que representa uma proporção máxima da variação restante, sujeita a não correlação com o primeiro componente principal. Os componentes subsequentes são definidos de maneira semelhante (GHATAK, 2017). A PCA é uma abordagem não supervisionada, pois envolve apenas um conjunto de recursos  $X_1, X_2, \dots, X_p$  e nenhuma resposta associada ( $Y$ ). Além de produzir variáveis derivadas para uso em problemas de aprendizado supervisionado, o PCA também serve como uma ferramenta para visualização de dados (JAMES et al., 2013).

A Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) é um método de classificação linear que combina as propriedades da regressão de mínimos quadrados parciais com o poder de discriminação de uma técnica de classificação. A PLS-DA é baseada no algoritmo de regressão PLS, que busca variáveis latentes com uma covariância máxima com as variáveis Y (HÖSKULDSSON, 1988). Ao lidar com PLS-DA, o vetor de classe (contendo a associação de amostras às classes G) é transformado em uma matriz fictícia Y, com  $n$  linhas (amostras) e colunas G (as informações da classe). Cada entrada  $y_{ig}$  de Y representa a associação da  $i$ -ésima amostra à  $g$ -ésima classe expressa com um código binário (1 ou 0). Portanto, o vetor de classe  $n$ -dimensional é transformado em uma matriz Y binária constituída por  $n$  linhas e colunas G. O modelo de regressão PLS é então calibrado na matriz Y da maneira usual. Assim, a PLS-DA retorna valores estimados ( $y_{ig}^{calc}$ ) para cada  $i$ -ésima amostra e para cada  $g$ -ésima classe. Os valores estimados da classe não terão 1 ou 0 valores perfeitamente, no entanto, se  $y_{ig}^{calc}$  estiver mais próximo de zero, a  $i$ -ésima amostra provavelmente não pertence à  $g$ -ésima classe, enquanto um valor mais próximo de 1 indicaria o oposto (BARKER; RAYENS, 2003). A classe final é determinada pela classe com a maior previsão do modelo (KUHN; JOHNSON, 2013).

Quanto aos métodos quantitativos, os mais comuns são a regressão linear múltipla (MLR), a regressão de componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Todos pressupõem uma relação linear entre os dados e o valor da propriedade a ser determinado. PCR e PLS podem ser considerados técnicas de calibração padrão para espectroscopia NIR, por exemplo. A principal vantagem dessas técnicas é evitar problemas de co-linearidade, permitindo trabalhar com um número de variáveis maior que o número de amostras. A PLS geralmente produz bons modelos usando um número menor de PCs ao ser comparado com a PCR (PASQUINI, 2003).

A abordagem PLS encontra combinações lineares dos preditores, essas combinações lineares são comumente chamadas de componentes principais ou variáveis latentes. Enquanto as combinações lineares de PCA são escolhidas para resumir ao máximo a variabilidade do espaço do preditor, a PLS encontra componentes que resumem ao máximo a variação dos preditores, exigindo simultaneamente que esses componentes tenham correlação máxima com a resposta. Portanto, a PLS encontra variáveis latentes que reduzem simultaneamente a dimensão e maximizam a correlação com um valor de resposta contínua. A PLS pode ser vista como um procedimento supervisionado de redução de dimensão (KUHN; JOHNSON, 2013). A PLS é um método de redução de dimensão, que primeiro identifica um novo conjunto de recursos, que são combinações lineares dos recursos originais e, em seguida, encaixa um

modelo linear por meio de mínimos quadrados usando esses novos recursos (JAMES et al., 2013). A PLS possui um parâmetro de ajuste: o número de componentes a serem retidos. Geralmente, a validação cruzada é usada para determinar o número ideal de componentes da PLS a serem retidos que minimizam o erro médio quadrático (RMSE) (KUHN; JOHNSON, 2013).

A calibração multivariada é uma das áreas da quimiometria que pode ser definida como operações para estabelecimento da relação entre variável resposta e fatores (BRERETON, 2003). O conjunto de calibração é considerado suficiente para desenvolver e avaliar o modelo de calibração quando consegue fornecer todas as fontes prováveis de variação. Segundo Pasquini (2003), uma validação pode se assemelhar a uma calibração. A diferença fundamental é que as amostras do conjunto teste não são usadas para ajustar o modelo, apenas para verificar o seu desempenho ao executar novos dados. A validação do modelo é indispensável após a calibração de qualquer propriedade de um material analisado (GEMPERLINE, 2006).

A validação de um modelo pode ser realizada por dois métodos, a validação externa e a validação cruzada (WORKMAN; WEYER, 2007). Para conjuntos de dados grandes, a amostra original de dados pode ser particionada em um conjunto de treinamento para treinar o modelo, um conjunto de validação para validar e um conjunto de testes para avaliar o modelo treinado. No entanto, quando não há grande volume de dados, a validação cruzada (VC) é particularmente útil (GHATAK, 2017). Pasquini (2003) sugere que a validação cruzada seja usada apenas quando o número de amostras é limitado e nos casos em que o custo das análises laboratoriais sejam altos. Na validação cruzada, uma ou mais amostras são removidas do lote de calibração e usadas como um conjunto de previsão. Quando o lote de calibração e o lote de validação são independentes, a validação é considerada como validação externa. A calibração é realizada e utilizada para estimar os valores das propriedades do lote de validação a partir de dados espectrais, por exemplo. Com isso, é possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (BURNS; CIURCZAK, 2008).

A utilização de modelos sempre será fortemente dependente da existência de métodos de referência bons e aceitáveis. Ao fazer o uso de dados espectrais, por exemplo, no estágio de aprendizado (estágio de modelagem) o método direto com base no NIR precisa ser capaz de identificar no espectro, características ou combinação dessas características que devem ser correlacionadas para determinar alguma propriedade do material analisado. A diferença entre falhar ou ter sucesso, nessa tarefa, depende muito da qualidade dos valores de referência associados às amostras no conjunto de treinamento (PASQUINI, 2003).

## 2.7 Redes Neurais Artificiais

As Redes Neurais Artificiais (RNA) produzem modelos que compreendem uma camada de entrada, uma ou mais camadas ocultas/intermediárias e uma camada de saída que permitem com que a rede descubra as relações complexas e não-lineares entre entradas e saídas (HAYKIN, 1999). A camada de entrada entrega os dados para a ou as camadas ocultas, que transmitem as informações para a camada de saída. A camada de saída processa as informações provenientes da camada oculta e produz os dados de saída que são as predições (BARDAK et al., 2016).

Wenshu et al. (2015) estudaram a detecção de defeitos em placa de madeira baseado em rede neural artificial. A RNA foi construída para identificar os defeitos e os resultados mostraram que a taxa de identificação alcançou 86,67%.

Castellani e Rowlands (2009) realizaram um projeto de redes neurais artificiais evolutivas e treinamento para classificação de lâminas de madeira a partir de características estatísticas de sub-imagens de madeira usando um sistema classificatório de perceptron multicamadas (MLP). Evidências experimentais deste estudo mostraram que o algoritmo ANNGaT constrói estruturas MLP altamente compactas capazes de aprendizado preciso e robusto.

Cui et al. (2019) utilizaram a espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) combinada com rede neural artificial (RNA) para classificar quatro espécies de amostras de madeira. A taxa de classificação correta do modelo de RNA para dados de teste atingiu 100% com rede perceptron multicamada e algoritmo iterativo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno. Os resultados experimentais demonstraram que a LIBS integrada à RNA pode ser aplicada para analisar e reconhecer espécies de madeira.

Nisgoski et al. (2017) testaram uma rede neural artificial (RNA) em comparação com a classificação SIMCA para identificar algumas espécies de madeiras brasileiras com base em espectros de infravermelho próximo. A rede neural desenvolvida não resultou em nenhum erro de identificação para uma margem de  $\pm 2\%$  com o uso de uma faixa espectral de 10.000 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a SIMCA produziu mais de 60% de erro de identificação com dados espectrais brutos. A rede neural artificial foi mais eficiente e tem bom potencial para ser aplicada na discriminação de espécies.

A maioria dos estudos que aplicaram RNA em madeira tem obtido resultados promissores nas previsões de propriedades ou categorias. No entanto, não há trabalhos que aplicaram tal técnica em carvão vegetal. Espera-se também que a técnica seja eficiente nas previsões de características de madeira carbonizada.

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Há grande potencial na utilização da espectroscopia no NIR na identificação da origem do carvão vegetal. O interesse é utilizar uma técnica rápida, não destrutiva e de fácil manuseio em ações de fiscalização. Caso os modelos gerados sejam eficientes, espectrômetros portáteis podem ser utilizados para coleta de espectros e a previsão da classe do carvão ser realizada in loco.

De acordo com os trabalhos realizados, sabe-se que a técnica é sensível à espécie, ao tipo de forno e à temperatura final utilizados no processo de carbonização. Os modelos preditivos precisam ser treinados para identificação do carvão independente desses fatores. Para isso, é necessário que os modelos sejam calibrados e validados com um banco de dados que contenha uma grande variedade de espécies florestais, fornos e temperaturas de carbonização. Desse modo, pesquisas que envolvam o entendimento dos processos que interferem no desenvolvimento de modelos preditivos usando espectros no NIR para previsão da origem do carvão vegetal, são fundamentais para o aprimoramento da técnica e para que a mesma seja colocada em prática.

A fluorescência de raios X também é uma técnica que possui equipamentos portáteis para realização das análises e essas podem ser realizadas de forma rápida. Essa técnica vem sendo utilizada na identificação e quantificação de elementos minerais em vários materiais de diversas áreas da ciência. Devido aos tratamentos silviculturais do *Eucalyptus*, pode haver diferença quanto a absorção de minerais pelas árvores em comparação com as florestas nativas. Essa diferença nas quantidades de minerais absorvidos e retidos pode refletir na abundância desses componentes nas diferentes classes de madeiras (nativas e *Eucalyptus*). E a fluorescência de raios X pode ser utilizada na caracterização desses carvões.

Os resultados da análise de minerais podem não ser lineares como os dados espectrais, por isso rede neural artificial pode ser uma ferramenta adequada na confecção de modelos preditivos para identificação da origem do carvão vegetal utilizando tal variável de entrada.

## REFERÊNCIAS

- ALÉ, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical behavior of norway spruce (*Picea abies*) at 180-225 C. **Wood Science and Technology**, New York, v. 36, n. 2, p. 163-171, Apr. 2002.
- ANDRADE, C. R. et al. Near infrared spectroscopy for estimating *Eucalyptus* charcoal properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 20, n. 6, p. 657-666, Dec. 2012.
- ANTAL JUNIOR, M. J.; GRONLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1619-1640, 2003.
- ASSIS, M. R. et al. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, p. 291-302, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília, 2013. 146 p.
- BARDAK, S. et al. Predictive Performance of Artificial Neural Network and Multiple Linear Regression Models in Predicting Adhesive Bonding Strength of Wood. **Strength Mater**, v. 48, p. 811-824, 2016.
- BARKER, M.; RAYENS, W. S. Partial least squares for discrimination. **Journal of Chemometrics**. v. 17, 166-173, 2003.
- BRAND, M. A. **Energia de Biomassa Florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 114p.
- BRASIL – BEN: **Balço energético nacional 2016 ano base 2015**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, 2016.
- BRERETON R. G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. J. Wiley, Chichester, England, 2003.
- BREWER et al. Characterization of Biochar from Fast Pyrolysis and Gasification Systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.28, n.3, 2009.
- BRITO, J. O. **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. São Paulo: IPEF, 1990. 19 p. (Documentos Florestais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade de São Paulo, 9).
- BOURAOUI, Z. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO<sub>2</sub> gasification reactivity. **Energy**, 88, 703–710, 2015.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3 ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

- CASTELLANIA, M.; ROWLANDSB, H. Evolutionary Artificial Neural Network Design and Training for wood veneer classification. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 22, p. 732–741, 2009.
- COSTA, A. C. P. R. et al. Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared spectroscopy. **Biomass & Bioenergy**, v. 127, p. 105280, 2019.
- COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, p. 85–92, 2018.
- CUI, X. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of wood species integrated with artificial neural network (ANN). **Applied Physics B**, v. 125, n. 56, 2019.
- DAVRIEUX, F. et al. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, Apr. 2010.
- DIAS JÚNIOR, A. F. et al. Desdobramento da função qualidade na avaliação da qualidade do carvão vegetal utilizado para cocção de alimentos. **Floresta & Ambiente**, v. 22, n. 2, 2015.
- FERREIRA, O. C. **Emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal. In: Economia e Energia**. 2000.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAOSTAT**. Rome, 2018.
- GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2ª ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520p.
- GHATAK, A. **Machine Learning with R**. Springer, 2017. 219p.
- HAYKIN, S. S. **Neural networks : a comprehensive foundation**. Prentice Hall. 1999.
- HÖSKULDSSON, A. PLS regression methods. **Journal of Chemometrics**, v. 2 , 211-228, 1988.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2015**. São Paulo, 2015. 77 p.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2017**. São Paulo, 2017. 77 p.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2017**. São Paulo, 2019. 80 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2013**. Rio de janeiro, 2013. 69 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2017**. Rio de janeiro, 2017. 8 p.
- JAMES, G; WITTEN, D; HASTIE, T; TIBSHIRANI, R. **An Introduction to Statistical Learning with Applications in R**. Springer, 2013. 426p.
- JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

- KIM et al. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 50, p. 188-195, 2013.
- KUHN, M; JOHNSON, J. **Applied Predictive Modeling**. Springer, 2013. 600p.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**. v. 83, p. 37-46, 2002.
- MONTEIRO, T. C. et al. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 16-381, July/Sept. 2010.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Estudos de variabilidade numa árvore de *Eucalyptus globulus*. **O Papel**, v. 63, n. 6, p.71-79, 2002.
- MUÑIZ, G. I. B. et al. SEM and NIR characterization of four forest species charcoal. **Wood Science and Technology**, New York, v. 47, n. 4, p. 815-823, Apr. 2013.
- NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **Multivariate Calibration and Classification**. NIR Publications: Chichester, 2002.
- NISGOSKI, S. et al. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 3, p. 183-190, 2015.
- NISGOSKI, S.; OLIVEIRA, A. A.; MUÑIZ, G. I. B. Artificial neural network and SIMCA classification in some wood discrimination based on near-infrared spectra. **Wood Science Technology**, v. 51, n. 4, p. 929-942, 2017.
- 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.
- PEREIRA, B. L. C. et al. Quality of Wood and Charcoal from *Eucalyptus* Clones for Ironmaster Use. **International Journal of Forestry Research**, v. 2012, p. 8, 2012.
- PINHEIRO, P. C. C. et al. **A produção de carvão vegetal: Teórica e Prática**. Belo Horizonte, 2006. 120 p.
- POTTS, P. J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. Blackie, London, 1987, 622 pp.
- RAAD, T. J. **Instrumentação dos fornos industriais da V & M Florestal. In: melhoria contínua da carbonização da madeira**. Seminário interno Vallourec & Mannesman Tubes. Paraopeba, 2000. 32 p.
- RAMALHO, et al. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose. **Energy Fuels**, p. 1593-1599, 2017.
- SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopedia Biosfera**, v. 9, p. 3413-3432, 2013.
- SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4.ed. Saunders: College, 1992.
- SOUZA, N. D. et al. Estudo de caso de uma planta de carbonização: avaliação de características e qualidade do carvão vegetal visando uso siderúrgico. **Floresta e Ambiente**, v. 23, p. 270-277, 2016.

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, v. 21, n. 2, p. 259-267, 1997.

TRUGILHO, P. F.; DA SILVA, D. A. 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.

VALE, A. T. et al. Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado. **Revista Árvore**, v. 25, n. 89, p. 89–95, 2001.

VIEIRA, H. C. et al. Potential of the near-infrared spectroscopy for the discrimination of wood and charcoal of four native Myrtaceae species in southern Brazil. **Wood Material Science & Engineering**, (on line first), 2019.

WENSHU, L.; LIJUN, S.; JINZHUO, W. Study on Wood Board Defect Detection Based on Artificial Neural Network. **The Open Automation and Control Systems Journal**. v. 7: 290-295, 2015.

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

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

**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**

**ARTIGO 1 - RAPID DISCRIMINATION OF WOOD SPECIES FROM NATIVE  
FOREST AND PLANTATIONS USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY**

**Artigo publicado na Forest Systems**

August 2018, Vol 27, Issue 2

DOI: 10.5424/fs/2018272-12075

## **Rapid discrimination of wood species from native forest and plantations using near infrared spectroscopy**

Fernanda M. G. Ramalho<sup>1</sup>, Jéssica M. Andrade<sup>2</sup>, and Paulo R. G. Hein<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, 37200-000, Lavras, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, 37200-000, Lavras, Brasil

### **Abstract**

The development of new tools able to identify the species of woods would aid the control of the transport and illegal marketing of forest species threatened with extinction. The objective of this study was verify how well near infrared (NIR) spectroscopy is able to discriminate wood specimens from natural and planted forests. This study was carried out using tropical trees from Brazil. NIR spectra were measured in the radial surface of wood specimens of four native species (*Cedrela* sp., *Apuleia* sp., *Aspidosperma* sp. and *Jacaranda* sp.) and two commercial clones (*Eucalyptus* for bioenergy and pulp & paper) and analyzed by means of multivariate statistics. The principal component analysis (PCA) of spectral information revealed that it is possible to distinguish wood from planted and native forests. The dispersion of scores in the graphic formed by the first and second principal component formed two groups allowing differentiating very clearly the *Eucalyptus* clones from the native woods. The partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) allowed the prediction of group of species with a high degree of correct classification. The PLS-DA models performed from untreated NIR spectra obtained 86 to 100% accuracy for the natural wood species. Moreover, the models that used treated spectra obtained 100% correct answers. No species of planted forest was classified as a natural forest species and vice versa. NIR technique associated with multivariate statistics are promising to discriminate wood specimens from native or planted forests and thus identify frauds.

**Additional key words:** illegal logging; forest exploitation; wood identification; timber classification

**Abbreviations used:** 1d (First Derivative); NIR (Near Infrared); PCA (Principal Component Analyses); PLS-DA (Partial Least Squares Discriminant Analyses); PLS-R (Partial Least Squares Regression); RER (Range Error Ratio); RMSE (Root Mean Square Error); RPD (Ratio of Performance to Deviation); SNV (Standard Normal Variate)

## Introduction

Deforestation and illegal logging in natural forests are a global concern because of the threats they pose to the rich biodiversity of some regions and because of their contributions towards climate change (Brito & Barreto, 2006). In Brazil, despite the enforcement against illegal logging has improved, the deforestation is still increasing. One of the great challenges is to identify illegal from legal wood. According to Yang *et al.* (2015) the traditional methods for wood identification are time consuming, laborious and require expertise because it involves physical, anatomical, and visual aspects of wood species.

Discriminate natural and planted forests is to perceive differences between them and to classify them in function of these differences. The non-destructive and fast separation of wood species could improve the control in terms of monitoring of forest exploitation and wood transportation. Near infrared (NIR) spectroscopy has been successfully used for the nondestructive measurement of organic materials such as agricultural products or foods (Tsuchikawa, 2007). NIR spectroscopy with aid of multivariate statistics and computational systems is useful not only for quantitative but also for qualitative applications, including classification of wood materials (Tsuchikawa & Kobori, 2015).

Many studies have shown that it is feasible to identify wood species by NIR spectroscopy coupled with multivariate analysis proposing a new method to rapidly identify or classify wood samples. Promising classifications based on NIR spectra recorded from different wood samples of the same genera were reported in literature for *Eucalyptus* (Michell & Schimleck, 1998), *Pinus* (Espinoza *et al.*, 2012), *Larix* (Gierlinger *et al.*, 2004) and *Quercus* (Adedipe *et al.*, 2008). In *Eucalyptus*, Schimleck *et al.* (1996) recorded NIR spectra from wood meals and discriminated woods samples by PCA (Principal Component Analyses), showing that it was possible to differentiate wood from different *Eucalyptus* species (*E. globulus*, *E. grandis* and *E. nitens*) and provenances (Victoria and Tasmania), and woods samples from the same species of *Eucalyptus* on different sites. Few studies presented models for classification of wood from different genera. For instance, Brunner *et al.* (1996) classified twelve different species of wood according to their NIR spectra suggesting that NIR would be able to distinguish wood samples of the same species but from different origins. Russ *et al.* (2009) have successfully classified seven hardwood species by PCA calculated from their NIR spectra recorded from wet and dried chips. Yang *et al.* (2012) applied the technique in eight rosewood samples and clearly classified them in eight categories using three-dimensional PCA scores plot. These studies have shown promising findings in regard to

the ability of NIR spectroscopy associated with multivariate analysis for classifying wood samples.

This approach could be useful in situations where wood species are visually and anatomically similar and can be improperly commercialized. In regard to this issue, Pastore *et al.* (2011) have investigated four native rainfall forest tree species by NIR spectroscopy. They reported interesting classifications for four native species and showed that it is possible to perform safe discriminations of *Swietenia* (mahogany), *Carapa* (andiroba or crabwood), *Cedrela* (cedar) and *Micropholis* (Curupixá) woods with a very low probability of misclassifying a sample. Cooper *et al.* (2011) used the same approach for differentiating certain wood species groups. They successfully distinguished true firs (balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.) and sub alpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook.) Nutt.)) from pine and spruce in eastern and western spruce-pine-fir, respectively. Yang *et al.* (2015) also applied the same approach and successfully discriminated three wood genera (*Pometia*, *Instia* and *Couratari*) from Beijing wood market.

Here, wood species from native forest and commercial plantations were investigated in order to verify how well NIR spectroscopy is able to discriminate wood specimens from natural and planted forests. This technology would be useful as a tool to be used by control agents for supervising and monitoring illegal logging and deforestation.

## Material and methods

### Biological material and specimens preparation

Wood specimens from natural forest (cerrado biome) and commercial plantations typically found in Brazil were used in this study. The wood specimens from natural forests belongs to the following genera: *Cedrela* sp. (Cedar, C), *Apuleia* sp. (Garapa, T), *Aspidosperma* sp. (Peroba, P) and *Jacaranda* sp. (Rosewood, J). The natural forest is located at Lavras municipality, Minas Gerais state, southeastern Brazil (21°10'S, 44°54'W).

On the other hand, *Eucalyptus* wood represented the planted forests, the main genera cultivated for industrial application in Brazil. In order to represent the large variability in terms of genetic material used in reforestation in Brazil, *Eucalyptus* clones commercially used by two forestry companies were selected: i) Vallourec (V&M do Brasil) that utilizes hybrids of *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* at 6.5 years old located at Paraopeba city (19°16'S, 44°24'W) with focus on charcoal for bioenergy purposes and ii) Cenibra Nipo Brasileira S.A.

that utilizes hybrids of *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* at 6 years old located at Belo Oriente (19°17'S, 42°23'W) state of Minas Gerais, Brazil, for cellulosic pulp production.

The total wood sampling was composed by six vegetal materials: 4 genera from native forest and 2 different types of *Eucalyptus*. The wood specimens used in this study came from the same experiment described in Ramalho *et al.* (2017) who investigated the charcoal produced from these wood specimens.

Ninety wood specimens with nominal dimensions of 35 mm × 35 mm × 100 mm (R × T × L) were removed from the first log of felled trees of each vegetable material, except for *Cedrela*, *Aspidosperma* and *Apuleia* genera that was represented by 45, 88 and 87 specimens, respectively. The total sampling was composed by 490 clear specimens [(90 · 3) + 45 + 88 + 87] free of defects and well defined tangential-longitudinal and radial-longitudinal surfaces.

Specimens were conditioned in a room set for 20°C and 65% relative humidity to maintain the equilibrium moisture content (EMC) of ~14% prior to NIR spectra recordings.

### **NIR spectra acquisition**

The near-infrared spectra were acquired using the Bruker spectrometer (model MPA, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany) based on a Fourier transform and equipped with an integrating sphere. Spectral acquisition was performed within the 12,500 - 3,600 cm<sup>-1</sup> with a spectral resolution of 8 cm<sup>-1</sup> in diffuse reflection mode. Each spectrum represented the average of 32 scans. NIR spectra were recorded in the center of the two sides of the longitudinal-radial surfaces of each wood samples and averaged. Previous papers have indicated that the radial surface is more suitable for recording NIR spectra because is more representative (*e.g.* Hein *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2018). First derivatives (13-point filter and a second order polynomial) using the Savitzky & Golay (1964) algorithm and Standard Normal Variate (SNV) transformations were applied on the NIR spectra to enhance the quality of the information and analyses.

### **Multivariate statistic analysis**

Principal component analyses (PCA) were calculated for compressing the main information in a set of variables into a lower number of new variables by means of the Chemoface (Nunes *et al.*, 2012, v. 1.61, <http://ufla.br/chemoface/>) software. The PCA were calculated using full model size and maximum of eight principal components. For cross-validations 8 segments of 60 samples per segment were adopted while for test set validation were done using 2/3 of samples in calibration set and the remaining 1/3 in test set. Martens'

uncertainty test (Westad & Martens, 2000) was used to select the wavenumbers with significant x-loadings. Outliers were identified from the analyses of residuals x-variances and leverage value plot. The number of LV's (latent variables) adopted for each model corresponded to the first minimal residual x-variance.

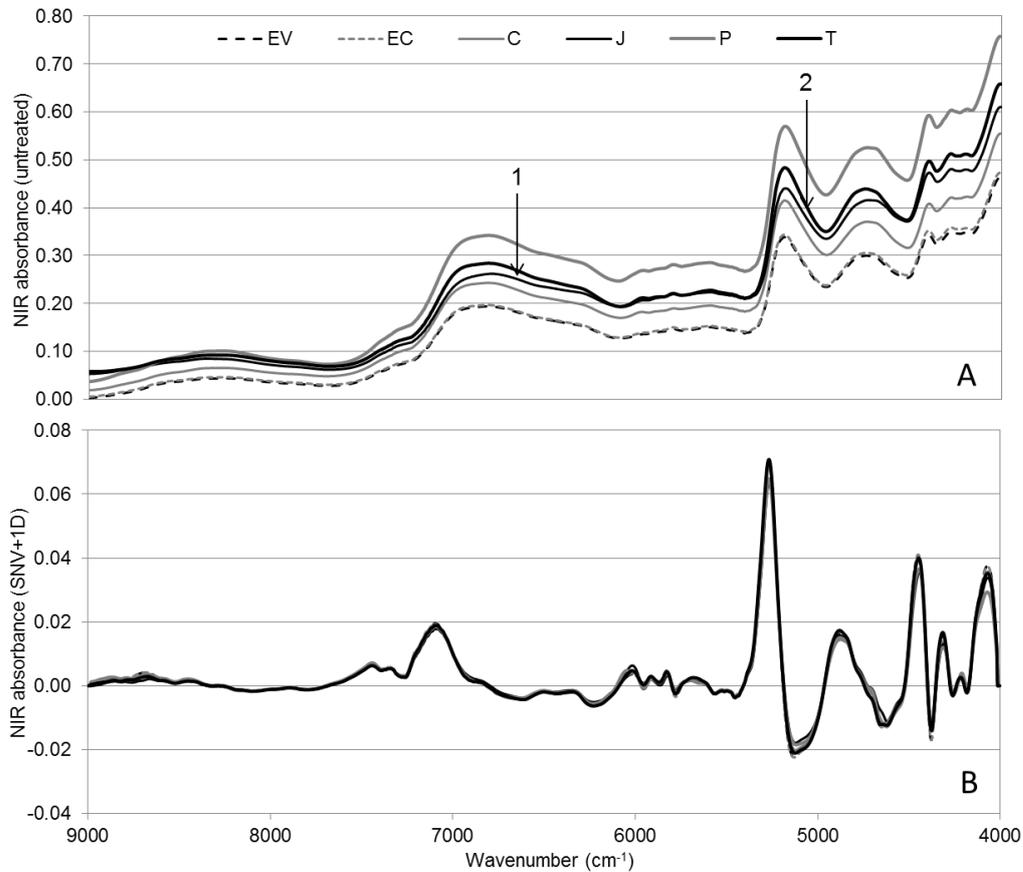
Partial least squares discriminant analyses (PLS-DA) were carried out for developing models for classifying wood species. The PLS-DA classification method, which is based on the PLS-R (partial least squares regression) approach, correlated two blocks of variables, X (independent variables) and Y (dependent variables). The independent variables (X) were the NIR spectra matrix while the dependent variables (Y) were the classes of wood species. For evaluating PLS-R regressions, the root mean square error (RMSE), ratio of performance to deviation (RPD) and range error ratio (RER) were used. As described in Costa *et al.* (2018), the RMSE measures the efficiency of the calibration model to predict the property of interest in many unknown sample, while the RPD is a way to identify the accuracy of the calibration and is the ratio between the standard deviation of the reference values and RMSE. The RER is the ratio between range of reference data and standard error of prediction. According the AACCC (1999) any model that has a  $RER \geq 4$  is qualified for screening calibration. When  $RER \geq 10$  the model is acceptable for quality control, and if  $RER \geq 15$  the model is very good for research quantification.

The samples were grouped in six different classes: EC (*Eucalyptus* clones commercially used by Cenibra Nipo Brasileira S.A.), EV (*Eucalyptus* clones commercially used by Vallourec do Brasil), C (*Cedrela* sp. from natural forest), J (*Jacaranda* sp. from natural forest), P (*Aspidosperma* sp. from natural forest) and T (*Apuleia* sp. from natural forest). The classification of the wood specimens into classes of vegetal material was carried out through PLS-DA and the percentages of correct predictions were analyzed. The PLS-DA models were validated using cross- and test set validation methods. The cross-validation was carried out using eight segments while for the independent test set validation 2/3 of the samples were used in calibration set and 1/3 in validation set.

## Results

NIR spectral signatures recorded from wood of natural forest and commercial plantations are shown in Fig. 1. Each NIR spectrum represents the average of NIR spectra taken from several wood specimens. In short, it is not possible to distinguish materials from their NIR signature because no interpretation can be properly done from such visual analysis

(Fig. 1). Thus, multivariate statistical analysis was carried out for distinguishing vegetal material from their NIR spectra.



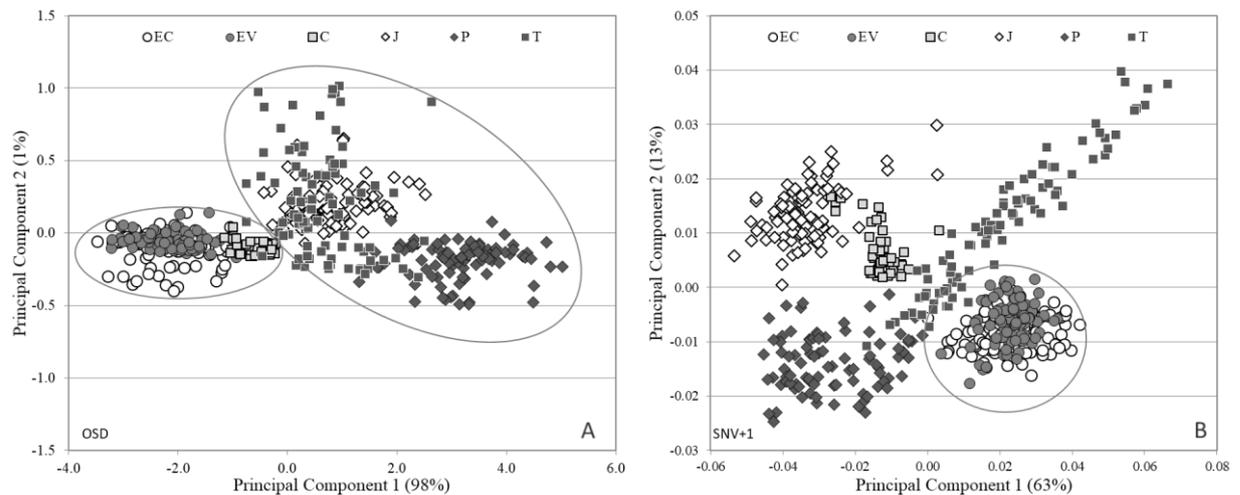
**Figure 1.** Original (A) and treated (B) NIR spectra recorded from wood of native forest trees and commercial plantations.

PCA were carried out from untreated and mathematically treated NIR spectra in order to reduce and concentrate the information in few principal components (PCs). Table 1 displays the cumulative explained variance taken into account for each PC. For instance, the first PC of the untreated NIR spectra is sufficient for explaining 98.08% of the variance between specimens. The scatter plot of the PC 1 and PC 2 from the PCA of the untreated NIR spectra is shown in Fig. 2A. Fig. 2B shows the first and second PC of the NIR-based scores after normalization (SNV) followed by first derivative of NIR spectra recorded from natural and planted wood specimens. From this analysis, two *Eucalyptus* types formed a clear group while wood specimens from natural forests were graphically organized independently.

**Table 1.** Explained X-variance (in %) for each principal component by treatment applied in NIR spectra for discriminating wood from native and plantations tree species.

	Untreated	1d	SNV	SNV+1d
PC 1	98.08	69.28	70.38	63.113
PC 2	99.49	87.96	92.01	76.485
PC 3	99.75	91.28	96.41	85.116
PC 4	99.92	94.80	98.26	91.461
PC 5	99.95	95.94	98.73	94.104

1d: first derivative. SNV: standard normal variate.



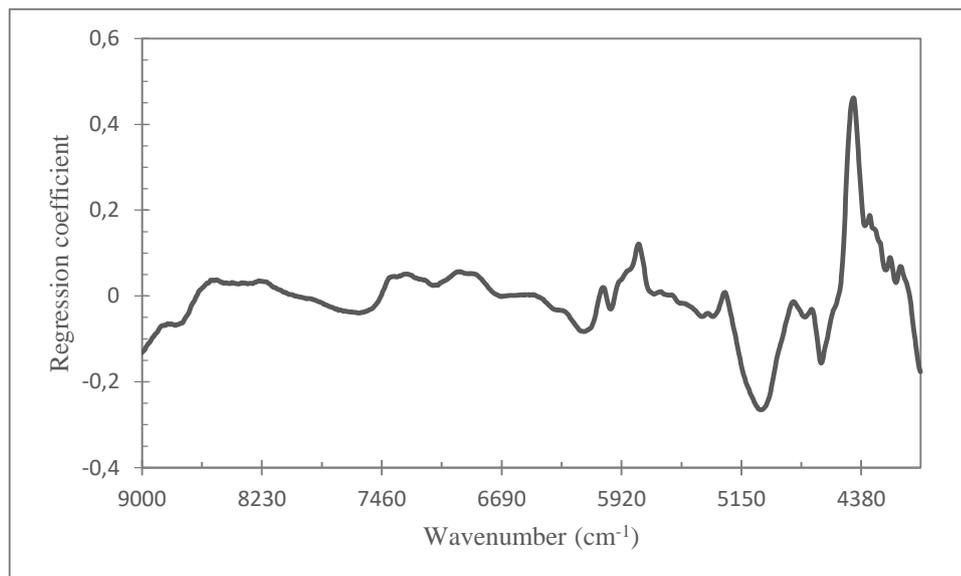
**Figure 2.** Two-dimensional scatter plot of the first and second PC of the PCA scores of untreated NIR spectra (Model OSD, original spectra data) (A) and after normalization (SNV) and first derivative (1d) of NIR spectra recorded from the surface of native and planted wood samples (Model SNV+1d) (B).

As in PCA approaches, PLS-DA were performed from treated NIR spectrum to verify if even better classifications could be achieved. The statistics associated to the preliminary PLS-R used in the following PLS-DA models are presented in Table 2, and the general graph of the regression coefficients is shown in Fig. 3. These preliminary PLS-R models developed for estimating continuous values in each of six categories (EC, EV, C, J, T, P) taking into account the reference data 1 (for specimen belonging to the correct category) and 0 (for specimen belonging to another category).

**Table 2.** Statistics associated to the preliminary PLS-R cross-validations and test set validations for the PLS-DA classifications without treatment.

Model	$R^2_{cv}$	RMSECV	$R^2_p$	RMSEP	RPD	RER
EC	0.457	0.285	0.468	0.279	1.04	3.58
EV	0.491	0.276	0.415	0.287	1.35	3.48
C	0.862	0.141	0.881	0.139	2.79	7.19
J	0.949	0.088	0.945	0.082	4.73	12.20
P	0.913	0.114	0.900	0.119	3.23	8.40
T	0.862	0.142	0.839	0.154	2.48	6.49

Model abbreviations: see text.  $R^2_{cv}$ ,  $R^2_p$ : coefficient of determination for cross and test set validation, respectively. RMSECV, RMSEP: root mean square error for cross validation and prediction, respectively. RPD: ratio of performance to deviation. RER: range error ratio.



**Figure 3.** Absorption bands and regression coefficients of the models to predict the species classes.

The correct classifications of native species using the untreated spectra (for both cross-validation and test set) obtained values above 99%, except for the species named T (Table 3). Based on NIR spectra treated by SNV and first derivative (1d) method the PLS-DA yielded classification 100% corrects for all native species both for cross- and test set validation (Table 4).

**Table 3.** Classification of wood samples according to vegetal material by means of PLS-DA using cross-validation and test set from untreated NIR spectra.

Validation	Material	Class of vegetal material predicted by NIR						N°	% Success
		EC	EV	C	J	P	T		
Cross-validation	EC	63	27					90	70
	EV	17	73					90	81
	C		1	44				45	99
	J				89		1	90	99
	P					87	1	88	99
	T					7	80	87	92
Test set	EC	21	9					30	70
	EV	7	23					30	77
	C			15				15	100
	J				30			30	100
	P					29		29	100
	T					4	25	29	86

**Table 4.** Classification of wood samples according to vegetal material by means of PLS-DA using independent validation from treated NIR spectra by SNV+1d.

Validation	Material	Class of vegetal material predicted by NIR						N°	% Success
		EC	EV	C	J	P	T		
Cross-validation	EC	83	7					90	92
	EV	67	23					90	26
	C			45				45	100
	J				90			90	100
	P					88		88	100
	T						87	87	100
Test set	EC	22	8					30	73
	EV	20	10					30	33
	C			15				15	100
	J				30			30	100
	P					29		29	100
	T						29	29	100

## Discussion

### NIR spectra signature

Fig. 1 displays NIR spectra signatures taken from 9,000 to 4,000  $\text{cm}^{-1}$  on the radial surface of wood specimens. According to Brereton (2003), this absorption bands correspond to the specific functional groups present in wood samples. Most band assignments for wood has been presented by Schwanninger *et al.* (2011), in which they described band locations in wavenumber, the component likely to absorb at this band location and also the bond vibration.

Here, after treatment of the spectra using standard normal variate and first derivative (SNV + 1d), the existence of the absorption bands became more evident at certain wavenumbers (Fig. 1B), although the peaks are inflection on raw spectra. From a visual analysis, small differences between NIR spectra of native woods can be observed in terms of intensity of the absorption bands at certain wavenumbers (indicated by narrows). For instance, line J (black fine line) decreases less intensely than lines T, P and C (native woods) in the zones indicates by the narrows. However, no difference can be detected between NIR spectra measured from *Eucalyptus* wood (dotted lines).

### Principal component analyses (PCA)

An exploratory analysis using NIR spectroscopy is useful and important for wood science and industry as well as quantitative analysis (Tsuchikawa, 2007). PCA was performed with the treated and untreated spectra. The mathematical treatment did not improve the results in terms of increasing the explained variance (Table 1) but from a visual analysis of the score plots, treatment on NIR seems to clarify the separation of different types of wood.

It was possible to identify two wood groups with the PCA of the untreated NIR spectra (Fig. 2A). These clusters were formed because each vegetal material presents different characteristics and properties, such as the chemical composition and anatomical features (Kollmann & Coté, 1968). Thus, the two types of *Eucalyptus* wood (EC and EV) clearly could be distinguished from most of wood specimens from natural forests (J, P and T). However, the samples of *Cedrela* (C, gray squares) are mixed with *Eucalyptus* specimens in this exploratory analysis done from untreated NIR spectra.

PCA of the treated spectra promoted the separation of the species into groups according to the genetic material (Fig. 2B). *Cedrela* samples were correctly grouped as native species. NIR spectroscopy is very sensitive to variations in chemical properties and it is difficult to discriminate materials with chemical or anatomical similarity. Wood specimens from natural

forests clearly differ from commercial *Eucalyptus* samples for any reasons, such as density, color, grain. In this study, all specimens present same moisture and were processed using the same procedure, so the differences captured by NIR sensor is due to intrinsic properties of each material. In short, NIR signature is able to perceive these small differences and mathematical treatments can make this information clearer. As pointed out by Yang *et al.* (2015) the non-destructive and fast separation of wood species can improve the speed of production and enable the processes to be more efficient.

In both Figs. 2A and 2B, the two types of *Eucalyptus* (EC, managed for pulp and paper industry and EV, managed for bioenergy) were grouped together and no difference between them could be highlighted.

### **Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA)**

In order to generate PLS-DA models capable of classifying the wood specimens by vegetal material based on NIR spectra, preliminary PLS-R models were calibrated and tested by cross-validation. The models from natural forest presented better values of statistical parameters than the models of planted forests (Table 2). The RER of PLS-R models for native woods were above 6 while the models for *Eucalyptus* were approximately 3.5 (Table 2). The PLS-R model for rosewood (J) wood presented better statistics (higher RPD and RER and lower RMSEP) and consequently the wood specimens were classified better by PLS-DA.

The classification of wood specimens from PLS-DA models both for the cross-validation and the test set yielded findings similar to the results observed by the PCAs (Table 3). The PLS-DA models presented a large percentage of correct classifications for wood specimens, except for the *Eucalyptus* that were confused between them. However, the misclassifications between *Eucalyptus* type specimens do not devalue the method since the main goal of the research was to develop models able to distinguish between the two large groups: natural (native species) and planted forests (*Eucalyptus*). Moreover, only one specimen from natural forest (Ceder) was confounded with *Eucalyptus*, indicating that this native wood has characteristics similar, in some extent, to those of planted forest.

Among the specimens of natural forests there were incorrect classifications between T and P specimens (Table 3). Seven from 87 specimens belonging to *Apuleia* sp. group, T) was confounded and classified as *Aspidosperma* sp. wood specimens by the cross-validated models. In the model validated by test set, 14% of the T samples were misclassified as P wood samples. Besides obtaining high index of correct classification, the native species J (*Jacaranda* sp.), P (*Aspidosperma* sp.) and T (*Apuleia* sp.) were not confused with

*Eucalyptus*. To sum up, the classification of native wood samples from PLS-DA carried out using untreated NIR spectra present high percentage of success (86% to 100%) indicating good efficiency of the classification models.

The PLS-DA models of Table 4 shown to be robust for classifying specimens from natural and planted forests; In this analysis, no specimen of planted forest was classified as a wood specimen from natural forest and vice versa. These results indicate that mathematical treatment can improve the signal quality of NIR spectra, allowing good classification by PLS-DA.

Again, these PLS-DA models (Table 4) present faults for classifying the varieties of the *Eucalyptus* genus. Compared to classifications of Table 3, the EV became even more mixed with EC resulting in the higher rate of misclassification (74%) while only 7 of 90 specimens of EC was confounded with EV. It is likely that these misclassifications occur because these *Eucalyptus* samples are very similar from a chemical point of view although no chemical characterization was performed in this study.

In short, the aim of distinguishing vegetal material, especially from planted or planted forests was successfully achieved. The similar findings obtained from PCAs and PLS-DAs show that it is possible to use NIR spectra for distinguishing different wood species, especially for separating unknown wood samples from natural to planted wood, but with some limitations.

### **Limitations**

The specimens of *Cedrela* sp. wood had a greater number of samples mistakenly grouped as *Eucalyptus* wood in the PCA carried out from untreated NIR spectra. This department shows that the wood of some native species can be mistaken with *Eucalyptus* woods. The chemical similarity between wood from natural and planted forests can be an barrier in implementing this approach in real condition, since the chemical composition of some woods can be suchlike. This work is an approach to a preliminary study to develop a system for rapid identification of the type of wood that has been transported and sold illegally in many countries.

According to Yang *et al.* (2015) the identification of wood species is of great significance for industrial utilization as well as the quality of the final product. Moreover, this technology can be used for monitoring illegal logging. The inspection agent can record a spectrum of the sample of unknown species and compare with the database. Thus, depending

on the group in which the spectrum of wood sample frame, it will be possible to classify it as originating from native or planted forest.

More studies applying this approach may include a wide range of planted and native forest species in models. Moreover, models can be developed with wood samples in different moisture content and with different surface qualities in order to generate a comprehensive database that can be efficient when used to identify the source of wood.

This study demonstrates that NIR spectroscopy has sensibility for clearly separating *Eucalyptus* from native wood and can be used for quickly and reliably identify the origin of unknown wood samples.

### **Concluding remarks**

PCA based on untreated NIR spectra is able to clearly distinguish *Eucalyptus* wood samples from *Jacaranda* (J), *Aspidosperma* (P) and *Apuleia* (T) genus; however, most of specimens of *Cedrela* (C) wood were mixed with *Eucalyptus*. PCA of treated NIR spectra by normalization (SNV) and first derivative clearly showed two groups formed by wood samples from *Eucalyptus* and natural forests.

PLS-DA models carried out from untreated NIR spectra presented a large percentage of correct classifications (86 to 100%) for wood specimens of natural forest, except for the *Eucalyptus* samples that were confused between the two varieties. PLS-DA models based on treated NIR signatures are robust for classifying wood specimens from natural and planted forests and no specimen of planted forest was classified as specimen of natural forest and vice versa.

### **Acknowledgements**

The author expresses your special thanks to the Wood Science and Technology Laboratory of the Federal University of Lavras (UFLA, Brazil) for supporting the experimental work. This study was funded by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development, Brazil), CAPES (Higher Education Personnel Improvement Coordination, Brazil), and FAPEMIG (Foundation for Research Support of the State of Minas Gerais, Brazil).

### **References**

AACC, 1999. Method 39-00, 15. American Association of Cereal Chemists.

- Adedipe OE, Dawson-Andoh AB, Slahor J, Osborn AL, 2008. Classification of red oak (*Quercus rubra*) and white oak (*Quercus alba*) wood using a near infrared spectrometer and soft independent modelling of class analogies. *J Near Infrared Spectrosc* 16: 49-57.
- Brereton RG, 2003. *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*. J. Wiley, Chichester, England.
- Brito B, Barreto P, 2006. Enforcement against illegal logging in the Brazilian Amazon. 4th IUCN Academy of Environmental Law Colloquium. IUCN. 27 pp.
- Brunner M, Eugster R, Trenka E, Berganmin-Strotz L, 1996. FT-NIR spectroscopy and wood identification. *Holzforschung* 50: 130-134.
- Cooper PA, Jeremic D, Radivojevic S, Ung YT, Leblon B, 2011. Potential of near-infrared spectroscopy to characterize wood products. *Can J For Res* 41: 2150-2157.
- Costa EVS, Rocha MFV, Hein PRG, Amaral E, Santos LM, Brandao LEVS, Trugilho PF, 2018. Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive NIR-based models for wood density. *J Near Infrared Spectrosc* 26: 1.
- Espinoza JA, Hodge GR, Dvorak WS, 2012. The potential use of near infrared spectroscopy to discriminate between different pine species and their hybrids. *J Near Infrared Spectrosc* 20: 437-447.
- Gierlinger N, Schwanninger M, Wimmer R, 2004. Characteristics and classification of Fourier-transform near infrared spectra of the heartwood of different larch species (*Larix* sp.). *J Near Infrared Spectrosc* 12: 113-119.
- Hein PRG, Lima JT, Chaix G, 2009. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in *Eucalyptus urophylla* wood. *J Near Infrared Spectrosc* 17: 141-150.
- Kollmann FR, Coté WA, 1968. *Principles of wood science and technology*. Springer-Verlag, Berlin.
- Michell AJ, Schimleck LR, 1998. Further classification of eucalypt pulp woods using principal components analysis of near-infrared spectra. *Appita J* 51: 127-131.
- Nunes CA, Freitas MP, Pinheiro ACM, Bastos SC, 2012. Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics. *J Braz Chem Soc* 23: 2003-2010.
- Pastore TCM, Braga JWB, Coradin VTR, Magalhães WLE, Okino EYA, Camargos JAA, De Muniz GIB, Bressan OA, Davrieux F, 2011. Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar woods: Discrimination of true mahogany, cedar, andiroba, and curupixá. *Holzforschung* 65: 73-80.

- Ramalho FMG, Hein, PRG, Andrade JM, Napoli A, 2017. Potential of near infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. *Energy Fuels* 31: 1593-1599.
- Russ A, Fiserova M, Gigac J, 2009. Preliminary study of wood species identification by NIR spectroscopy. *Wood Res* 54: 23-32.
- Savitzky A, Golay MJE, 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. *Anal Chem* 36: 1627-1639.
- Schimleck LR, Michell AJ, Vinden P, 1996. Eucalypt wood classification by NIR spectroscopy and principal components analysis. *Appita J* 49: 319-324.
- Schwanninger M, Rodrigues JC, Fackler K, 2011. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. *J Near Infrared Spectrosc* 19: 287-308.
- Tsuchikawa S, 2007. A review of recent near infrared research for wood and paper. *Appl Spectrosc Rev* 42: 43-71.
- Tsuchikawa S, Kobori H, 2015. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *J Wood Sci* 61: 213-220.
- Westad F, Martens H, 2000. Variable selection in near infrared spectroscopy based on significance testing in partial least square regression. *J Near Infrared Spectrosc* 8: 117-124.
- Yang Z, Jiang ZH, Lu B, 2012. Investigation of near infrared spectroscopy of rosewood. *Spectrosc Spectr Anal* 32: 2405-2408.
- Yang Z, Liu Y, Pang X, Li K, 2015. Preliminary investigation into the identification of wood species from different locations by near infrared spectroscopy. *BioResources* 10: 8505-8517.

**ARTIGO 2 – ESPECTROCOPIA NO NIR PARA IDENTIFICAR A ORIGEM DO  
CARVÃO VEGETAL DE *Eucalyptus* E DE ESPÉCIES NATIVAS DOS BIOMAS  
CERRADO E AMAZÔNIA**

**Artigo formatado conforme a NBR 6022 (ABNT, 2003)**

Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>a\*</sup>, Alfredo Napoli<sup>b</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37200-000 Lavras / MG, Brazil. \*email: fernandaguedesrm@hotmail.com

<sup>b</sup>CIRAD UR BioWooEB, Département Persyst, F-34398, Montpellier, France.

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de classificação da origem do carvão vegetal com base nos espectros no infravermelho próximo independente da temperatura de carbonização utilizando análise discriminante por mínimos quadrados parciais. Espécies florestais de madeira dos biomas Cerrado e Amazônia (*Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp., *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp. e *Gochnatia* sp.) e clones de *Eucalyptus* de empresas florestais (produtora de aço e de celulose) foram pirolisadas em condições de escala laboratorial nas temperaturas finais de 300, 400, 500, 600 e 700°C. A Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) foram realizadas nos espectros registrados a partir de amostras de carvão vegetal para classificar a sua origem e a temperatura final utilizada. A espectroscopia no NIR associada à PCA foi capaz de diferenciar os carvões produzidos somente a 300°C, quando considerado todo o lote de carvões. No entanto, a separação do carvão vegetal nativo e plantado foi alcançada para os lotes de 300, 400 e 600°C, quando as amostras foram analisadas separadamente pela temperatura final da pirólise. A classificação dos carvões por temperatura utilizada na sua confecção teve 87% de acertos. A predição da origem do carvão quanto à espécie teve classificação correta mínima de 53,68%. A predição de classes nativas ou *Eucalyptus* por PLS-DA apresentou melhor desempenho quando utilizados lotes separados por temperatura de carbonização. Os modelos preditivos foram capazes de acertar a classe de 100% das amostras nativas e *Eucalyptus* dos lotes pirolisados a 300, 400 e 500°C. A NIRS se mostrou eficiente na classificação dos carvões e possui potencial para utilização em ações de identificação de fraudes.

**Palavras-chave:** PLS-DA. Carvão vegetal ilegal. NIRS. Modelos preditivos. Análise classificatória.

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal, proveniente de carbonização ou pirólise lenta da madeira é uma importante fonte de energia. Entre os principais produtores mundiais de carvão, o Brasil ocupa a primeira posição com produção de 5,50 milhões de toneladas em 2018 (FAOSTAT, 2018). O carvão produzido a partir de florestas plantadas é uma importante fonte de energia usada na redução de minério de ferro na indústria siderúrgica, principalmente no Brasil (IBÁ, 2019).

O desmatamento e a extração ilegal de madeira em florestas naturais são preocupações globais devido às ameaças que representam para a rica biodiversidade de algumas regiões e pelas contribuições para as mudanças climáticas. Em países tropicais, como o Brasil, apesar da melhoria da fiscalização contra a extração ilegal de madeira, o desmatamento ainda está aumentando. Um dos grandes desafios das ações de fiscalização é identificar o carvão ilegal. A distinção de carvão vegetal de *Eucalyptus* (legal) e nativas (ilegal em muitos estados) é difícil de se realizar e dificulta a identificação de fraudes quando não são descobertas por meio de documentação falsa. Para melhorar o monitoramento da fonte de carvão, seria útil o desenvolvimento de técnicas rápidas e eficientes para a classificação do mesmo. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica adequada para a caracterização de vários materiais, incluindo madeira e seus produtos.

A NIR pode ser aplicada a qualquer agente biológico, a análise é rápida, não destrutiva e exige pouca ou nenhuma preparação da amostra a ser analisada (PASQUINI, 2003). Poucos estudos aplicaram a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação de carvão vegetal. Com relação às abordagens quantitativas, Barcellos (2007) usou a espectroscopia de infravermelho próximo para determinar o poder calorífico, o teor de carbono fixo e o teor de material volátil do carvão produzido a partir do gênero *Eucalyptus*. Andrade et al. (2012) estimaram o teor de material volátil, teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico de carvão vegetal obtido da madeira de eucalipto por NIRS. Costa et al. (2018) utilizaram a espectroscopia no NIR para prever valores de densidade relativa aparente e rendimento gravimétrico do carvão de *Eucalyptus*. Em relação às análises qualitativas, Monteiro et al. (2010) associaram a espectroscopia de infravermelho próximo à análise de componentes principais (PCA) para discriminar os processos de carbonização (experimental e industrial) utilizados na produção de carvão vegetal de eucalipto. Nisgoski et al. (2015) aplicaram a NIRS para diferenciar madeira e carvão vegetal da família Moraceae e Euphorbiaceae. Davrieux et al. (2010) verificaram a viabilidade de usar a espectroscopia nas regiões do

infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) para discriminar o carvão produzido a partir de *Tabebuia serratifolia* e *Eucalyptus grandis*. Muniz et al. (2013) também aplicaram o NIR associado a PCA para discriminação de madeira e carvão vegetal de quatro espécies florestais: três espécies nativas e espécies consideradas exóticas no Brasil. Costa et al. (2019) utilizaram a espectroscopia NIR e estatísticas multivariadas para classificar o carvão vegetal comercial para uso doméstico em categorias e estimar sua qualidade. Ramalho et al. (2017) utilizaram a espectroscopia no NIR associada a análise estatística multivariada para distinção de carvões provenientes de quatro madeiras nativas do Brasil e madeira de florestas plantadas. Os autores relataram a necessidade de testar a eficiência dessa técnica em diferentes espécies florestais para o desenvolvimento de modelos estatísticos robustos, capazes de identificar a madeira precursora usada na produção do carvão vegetal.

Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de classificação da origem do carvão vegetal com base nos espectros no infravermelho próximo independentes da temperatura e da faixa de temperatura da carbonização utilizando análise discriminante por mínimos quadrados parciais.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material biológico e confecção dos corpos de prova**

Foram utilizadas madeiras de espécies florestais provenientes de matas nativas dos biomas Cerrado e Amazônia, bem como de reflorestamentos. As espécies nativas foram a *Apuleia* sp. (Garapa), *Cedrela* sp. (Cedro), a *Aspidosperma* sp. (Peroba), o *Jacaranda* sp. (Jacarandá), *Peltogyne* sp. (Pau-roxo), *Dipteryx* sp. (Cumaru) e *Gochnatia* sp. (Cambará). Amostras das primeiras quatro espécies nativas foram coletadas no estoque madeireiro da Unidade Experimental de Desdobro e Secagem da Madeira da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e as últimas três espécies foram adquiridas em madeireiras do município de Lavras, Minas Gerais. Híbridos de *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*, aos seis anos de idade, provenientes de plantios destinados à produção de carvão vegetal e de papel e celulose, foram utilizados para que se possa ter representatividade do material utilizado em reflorestamentos no Brasil.

Os pranchões centrais das árvores foram levados para confecção dos corpos de prova no laboratório de usinagem da madeira. Quarenta e cinco (45) corpos de prova das quatro espécies nativas coletadas na UFLA e sessenta (60) das adquiridas em madeireiras foram

confeccionados, com dimensões aproximadas de 3 x 3 x 4,5 cm. Duzentos e dez (210) corpos de prova de eucaliptos originados de plantios destinados a fins energéticos e para produção de celulose, foram confeccionados com dimensões aproximadas de 3 x 3 x 8 cm.

## 2.2 Pirólise para conversão da madeira em carvão

As amostras de madeira foram carbonizadas em dois fornos laboratoriais, o Macro ATG, desenvolvido pelo Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD - França) em parceria com a UFLA e o forno mufla (FIGURA 1).

Figura 1 – Fornos de carbonização Macro ATG (A) e Mufla (B).



Fonte: Dos autores (2019).

O Macro ATG é um protótipo dotado de um forno elétrico em que a temperatura pode atingir até 1.000°C. O sistema é constituído por reator de pirólise, controlador de pressão, condensador de líquido pirolenhoso, célula de carga, cromatógrafo gasoso e fluxômetro (ANDRADE, 2014). Os corpos de prova foram colocados em cadinho localizado dentro do reator de pirólise e quatro termopares foram alocados em torno do material para verificação da temperatura desejada dentro do sistema. Os gases condensáveis produzidos durante o processo de decomposição térmica foram coletados por meio de condensador conectado ao forno. As madeiras foram carbonizadas conforme Tabela 1 e descrição a seguir.

As condições de pirólise lenta no forno Macro ATG:

- a) 15 corpos de prova por material e por carbonização;
- b) temperatura inicial: 40°C;
- c) taxa de aquecimento: 5°C.min<sup>-1</sup>;
- d) temperatura final: 300, 500 e 700°C;

- e) patamar de residência na temperatura final: 1 hora;
- f) período de resfriamento: 15 horas.

Tabela 1 – Plano de carbonização em função do material, temperatura e número de amostras.

Material biológico	Forno		Número de corpos de prova por temperatura				
	Macro ATG	Mufla	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
<i>Apuleia</i> sp.	X		15		15		15
<i>Cedrela</i> sp.	X		15		15		15
<i>Aspidosperma</i> sp.	X		15		15		15
<i>Jacaranda</i> sp.	X		15		15		15
<i>Eucalyptus</i> sp. (1)	X		15		15		15
<i>Eucalyptus</i> sp. (2)	X		15		15		15
<i>Peltogyne</i> sp.		x		15	15	15	15
<i>Dipteryx</i> sp.		x		15	15	15	15
<i>Gochmatia</i> sp.		x		15	15	15	15
<i>Eucalyptus</i> sp. (1)		x		15	15	15	15
<i>Eucalyptus</i> sp. (2)		x		15	15	15	15

*Eucalyptus* sp. (1): material proveniente de reflorestamento implantado para produção de carvão (EV).  
*Eucalyptus* sp. (2): material de reflorestamento implantado para utilização na indústria de papel e celulose (EC).

Fonte: Dos autores (2019).

No forno tipo mufla (Quimis 180 8001, modelo Q 031824) é inserida uma cápsula metálica onde o material é depositado para carbonização. Esta cápsula é conectada a um condensador resfriado com água, o qual possui um frasco para coleta do bio-óleo. As espécies foram carbonizadas conforme Tabela 1 e descrição a seguir.

As condições de pirólise lenta no forno Mufla:

- a) 15 corpos de prova por material e por carbonização;
- b) temperatura inicial: 100°C;
- c) taxa de aquecimento: 1,67°C.min<sup>-1</sup>;
- d) temperatura final: 400, 500, 600 e 700°C;
- e) patamar de residência na temperatura final: 30 min.;
- f) período de resfriamento: 16 horas.

Os diferentes fornos e temperaturas foram utilizados para verificar a influência do processo de conversão na distinção do material e para representar a variação térmica que ocorre em um forno industrial, respectivamente. Após o resfriamento dos fornos, os carvões produzidos foram retirados e levados para sala climatizada até estabilização da umidade.

### 2.3 Aquisição dos espectros no infravermelho próximo (NIR) em carvão vegetal

Dois espectros de cada corpo de prova foram adquiridos no infravermelho próximo utilizando o espectrômetro Bruker (Optik GmbH, Ettlingen, Germany), modelo MPA, baseado em transformada de Fourier, equipado com uma fibra ótica e uma esfera de integração. A aquisição espectral foi efetuada diretamente na face radial do material utilizando a esfera integradora na gama de  $12.500\text{ cm}^{-1}$  a  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $8\text{ cm}^{-1}$  em modo de reflexão difusa (FIGURA 2). A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada com temperatura média de  $20^{\circ}\text{C}$ . Cada espectro representa a média de 32 varreduras e o programa utilizado para leitura dos espectros foi o OPUS, versão 7.5.

Figura 2 – Aquisição dos espectros no NIR diretamente na face radial dos carvões por meio da esfera de integração.



Fonte: Dos autores (2019).

### 2.4 Análise estatística multivariada dos espectros adquiridos no NIR

A média dos dois espectros coletados no NIR por amostra foi realizada e esses foram submetidos à análise estatística multivariada. O software *Chemoface*, v 1,61, (NUNES et al., 2012) foi utilizado para aplicação da análise de componentes principais (PCA, do inglês

*Principal Component Analysis*) e da análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares Discriminant Analysis*).

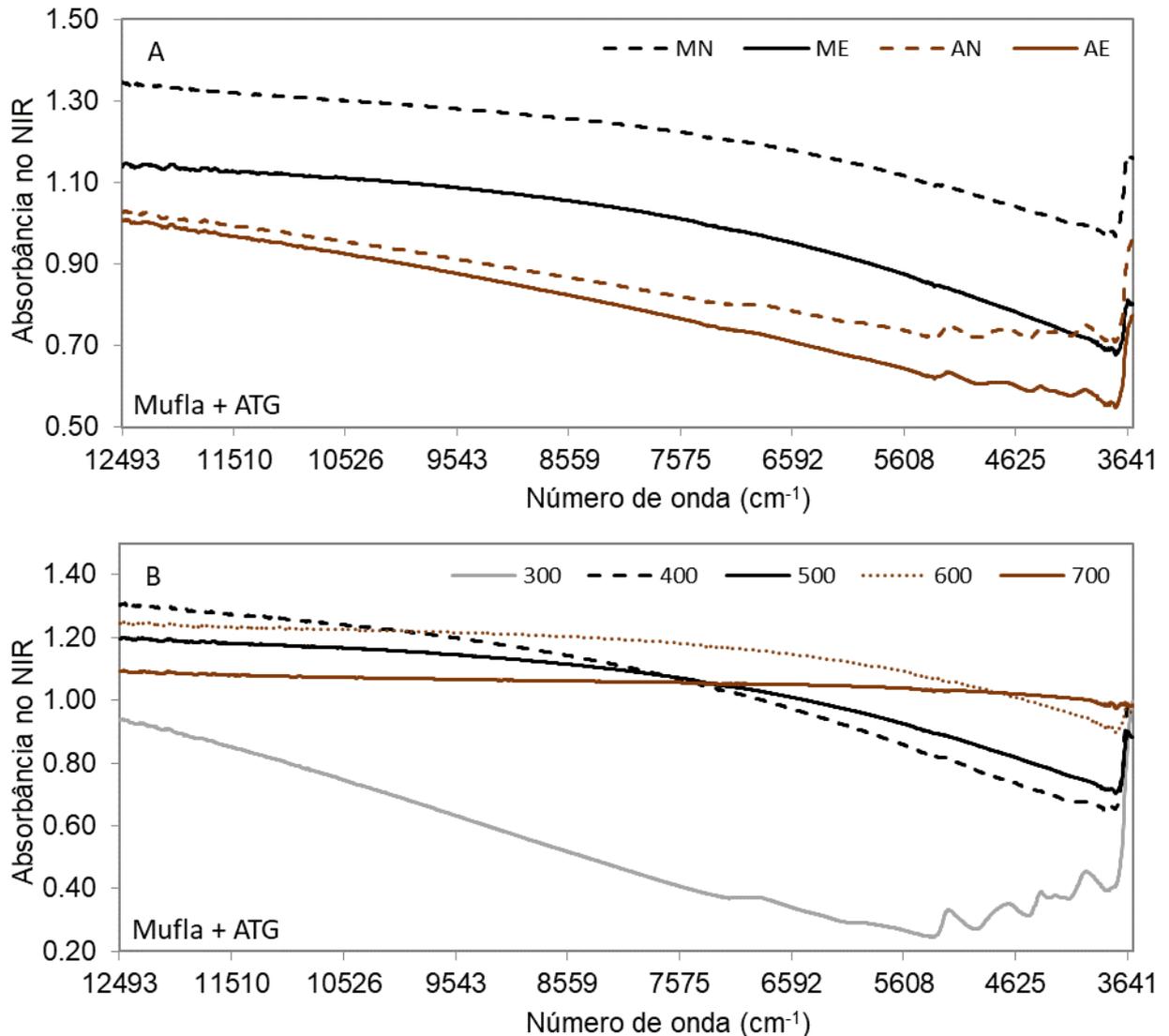
A PCA foi utilizada para explorar a dependência química dos carvões estudados por meio de agrupamentos. A PLS-DA foi utilizada para classificar as categorias (espécies, nativa, *Eucalyptus* e temperaturas de carbonização) das amostras de carvão por meio da validação cruzada *leave-one-out* e validação independente. As espécies foram consideradas como variáveis categóricas, sem valores quantitativos. As amostras foram agrupadas em diferentes classes, a classe nativa que corresponde às espécies *Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp., *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp. e *Gochnatia* sp., a classe dos híbridos de *Eucalyptus* sp. e as classes de diferentes temperaturas finais de carbonização (300, 400, 500, 600 e 700°C). Regressões baseadas em PLS-R foram feitas para estimar valores contínuos em cada uma das categorias. Por conseguinte, um valor contínuo foi estimado para cada amostra a partir de modelos gerados, o modelo que apresentou maior valor de estimativa foi considerado como indicador da categoria em que a amostra analisada pertence. Os modelos foram avaliados por meio do número e porcentagem de acertos para a validação cruzada e validação independente.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Assinatura espectral**

A média dos espectros NIR coletados em carvões produzidos por meio de madeira nativa e de *Eucalyptus* em diferentes temperaturas e fornos de carbonização podem ser vistos na Figura 3. Os espectros dos carvões carbonizados no forno mufla obtiveram comportamento parecido quanto às bandas de absorção no NIR (FIGURA 3A). As duas classes de carvões produzidas no forno macro ATG também obtiveram comportamento parecido, com bandas de absorção proeminentes entre 7400 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . O comportamento igual dentro de cada forno pode ser atribuído às temperaturas utilizadas em cada um. Entretanto, nos dois casos, os carvões produzidos com madeiras nativas obtiveram maiores valores de absorbância no NIR comparados aos carvões de madeiras de *Eucalyptus*. As informações espectrais diferentes é indício de que a técnica pode ser utilizada para discriminar os materiais.

Figura 3 - Médias dos espectros não tratados registrados em amostras de carvão vegetal produzidas com madeiras nativas e de *Eucalyptus* em diferentes temperaturas e fornos de carbonização.



Legenda: MN: carvão de madeira nativa produzido em forno mufla. ME: carvão de *Eucalyptus* produzido em forno mufla. AN: carvão de madeira nativa produzido em forno macro ATG. AE: carvão de *Eucalyptus* produzido em forno macro ATG.

Fonte: Dos autores (2019).

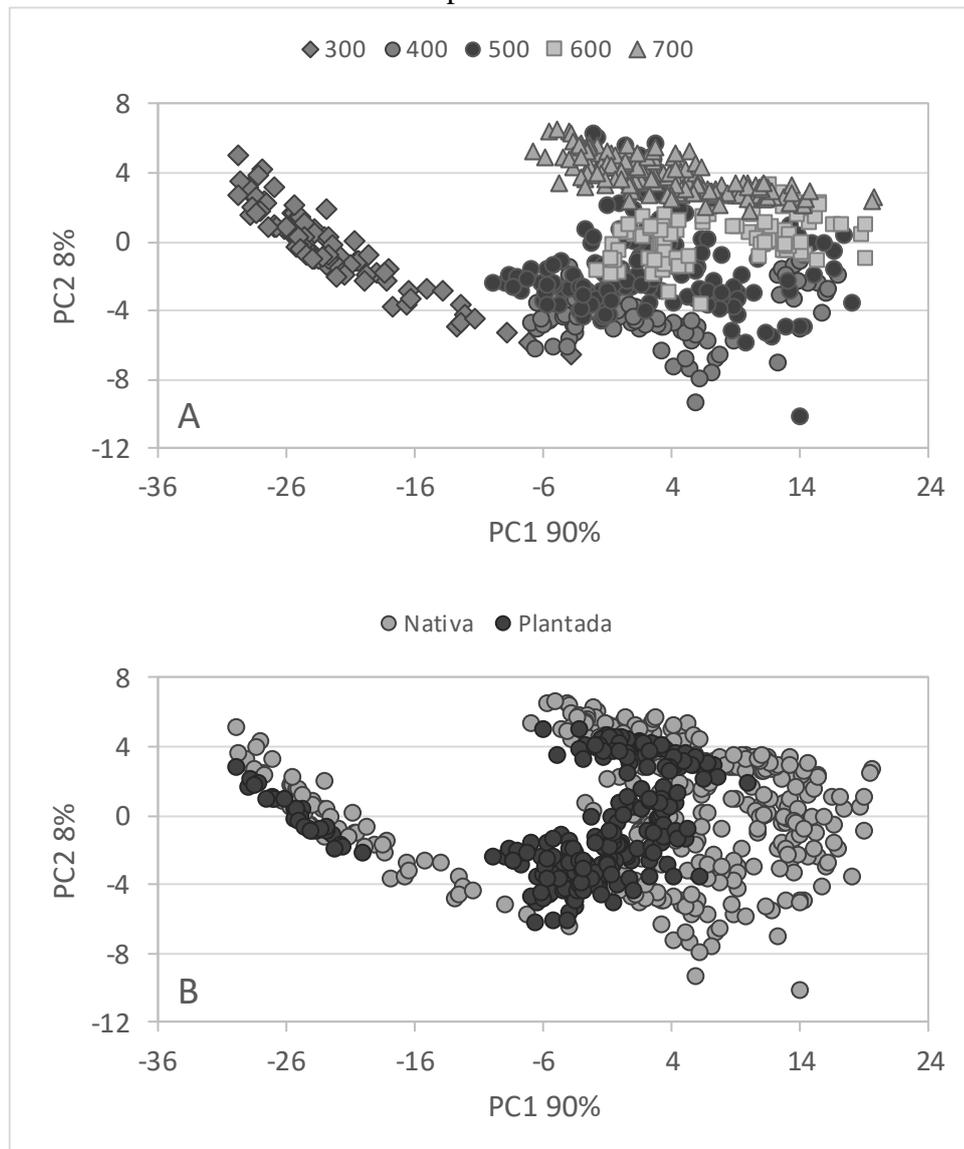
As médias dos espectros dos carvões também foram evidenciadas por temperatura de carbonização nos dois fornos (FIGURA 3B). Os espectros dos carvões produzidos nos dois fornos e plotados em conjunto obtiveram três tendências diferentes na segunda metade do espectro: 300°C, 400°C/500°C e 600°C/700°C. A menor temperatura (300°C) absorveu menos e em bandas mais proeminentes. Esse fato se deve a preservação de parte dos componentes químicos que antes haviam na madeira e ainda não foram totalmente degradados, com isso, a radiação interage mais com as ligações químicas características das moléculas componentes desses materiais. Segundo Pasquini (2003), as ligações que interagem

com a radiação podem ser C-H, N-H, S-H ou O-H. Os materiais produzidos a 400 e 500°C absorvem de forma parecida, assim como os produzidos a 600 e 700°C. Esse comportamento espectral diferente em função da temperatura é outro fator que também pode interferir na distinção dos carvões.

### **3.2 Avaliação da similaridade dos espectros coletados no NIR**

Os escores da análise de componentes principais (PCA) realizada com os espectros dos carvões produzidos em diferentes temperaturas foram plotados em gráfico bidimensional destacando as temperaturas (FIGURA 4A) e a origem madeireira (FIGURA 4B). A componente principal 1 (PC1) e a PC2 explicaram juntas 98% da variação dos dados. Há forte similaridade espectral entre as amostras de mesma temperatura, o que as fazem se dividirem em grupos em função desse fator e não em função da origem vegetal do carvão (madeira nativa ou de *Eucalyptus*). O mesmo resultado foi observado por Ramalho et al. (2017) ao utilizarem a técnica NIRS para distinguir carvões produzidos a 300°C, 500°C e 700°C por meio de madeiras de florestas nativas e plantadas.

Figura 4 – Análise de componentes principais de todos os espectros das diferentes espécies carbonizadas nas diferentes temperaturas.

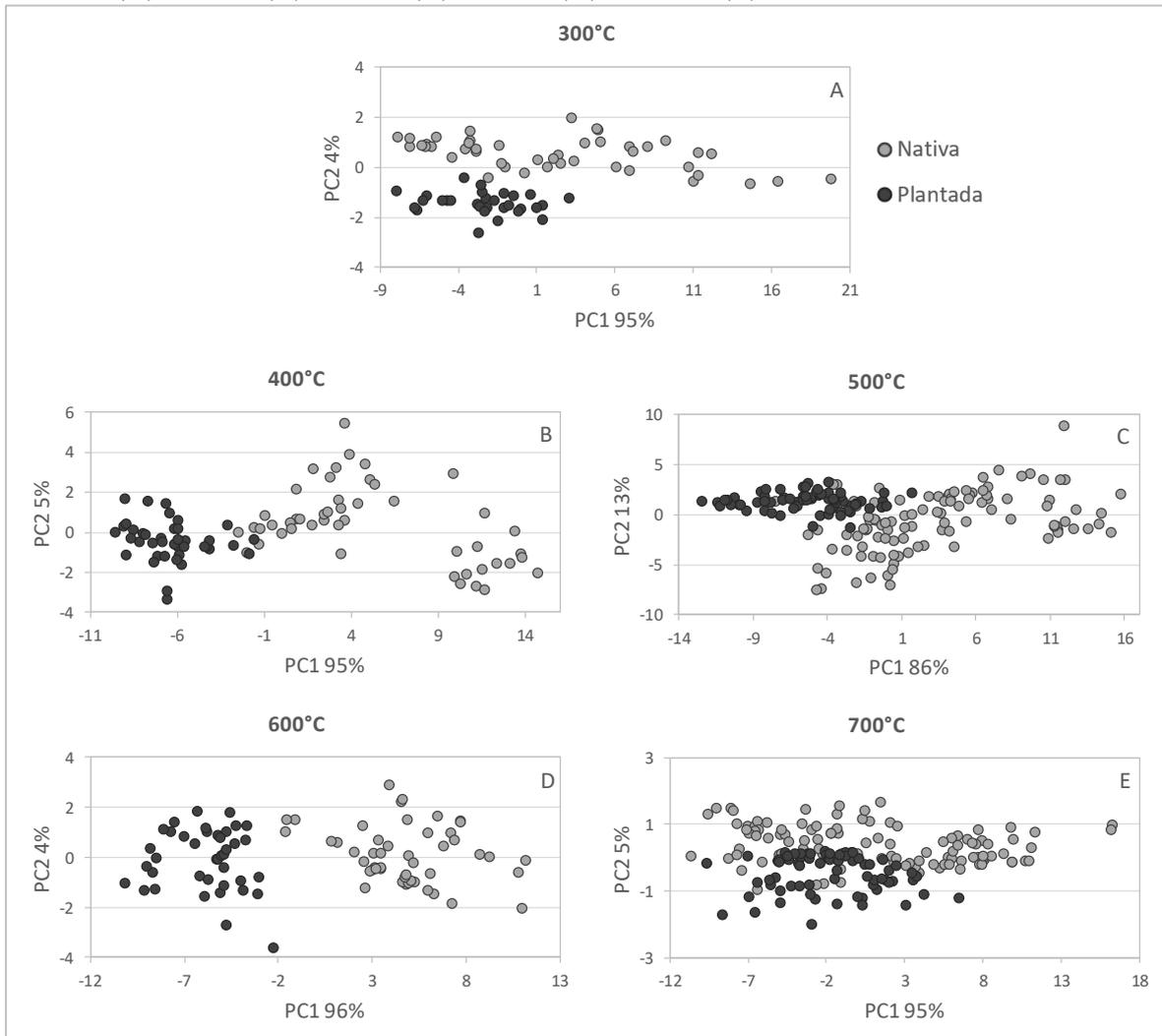


Fonte: Dos autores (2019).

Andrade et al. (2012) ao utilizarem as temperaturas finais de carbonização 350, 450, 550 e 900°C, verificaram que os espectros mantiveram uma tendência em função da temperatura e, ao realizar a PCA, não se dividiram em grupos.

No presente estudo, ao dividir os espectros em lotes de acordo com a temperatura (300, 400, 500, 600, 700°C) de carbonização (FIGURA 5), a similaridade espectral ocorreu em função da origem dos materiais. A distinção ocorreu em função do material que deu origem ao carvão, mais proeminente em menores temperaturas, exceto a 500°C. Espera-se que o mesmo ocorra durante a predição da origem por meio de modelos matemáticos ao utilizar lotes divididos em temperaturas e, por isso, há a necessidade de predizer as temperaturas de forma rápida.

Figura 5 – PCA dos espectros de carvões oriundos de floresta nativa e plantada carbonizados a 300°C (A), 400°C (B), 500°C (C), 600°C (D) e 700°C (E).



Fonte: Dos autores (2019).

Muñiz et al. (2013) por meio da técnica NIRS associada à PCA conseguiram distinguir em grupos os carvões do gênero *Eucalyptus* e três espécies nativas. Entretanto, utilizaram somente uma temperatura final de carbonização (450°C). Nisgoski et al. (2015) utilizaram carvões produzidos também nesta temperatura e por meio da PCA as amostras de madeira se diferenciaram em função das 4 espécies, já as amostras de carvão só se dividiram em dois grupos em função da família.

### 3.3 Identificação da temperatura de carbonização

A análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) é uma análise classificatória que se baseia nas estimativas calculadas via PLS-R (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais). Nesse caso, os modelos PLS-R foram calibrados e testados utilizando os

espectros no NIR para gerar modelos PLS-DA capazes de classificar a temperatura final de carbonização na qual os corpos de prova foram produzidos.

As classificações PLS-DA, informando o número de classificações corretas, incorretas e a porcentagem de classificações assertivas por classe e geral, para validação cruzada e independente, estão na Tabela 3. Apenas as temperaturas intermediárias (400°C, 500°C e 600°C) não obtiveram 100% de classificação correta. Entretanto, os modelos preditivos apresentam mais de 87% de classificações corretas totais.

Tabela 3 – Predição de temperaturas pela análise PLS-DA utilizando os espectros no NIR não tratados coletados em todos os carvões.

Validação	Temperatura	Classificação via NIR					N°	N° correto	% Correta
		300	400	500	600	700			
Cruzada	300	90					90	90	100,00
	400		51	24			75	51	68,00
	500		9	150	5	1	165	150	90,91
	600			25	40	10	75	40	53,33
	700					165	165	165	100,00
			Total					570	496
Independente	300	30					30	30	100,00
	400		18	7			25	18	72,00
	500		4	49	1	1	55	49	89,09
	600			6	14	5	25	14	56,00
	700					55	55	55	100,00
			Total					190	166

N°: número; %: porcentagem.

Fonte: Dos autores (2019).

As estimativas obtidas a partir das temperaturas 300°C e 700°C obtiveram 100% de acertos. O carvão produzido a 300°C ainda possui parte dos componentes químicos que antes havia no material de origem e isso faz com que ele se diferencie dos demais carvões produzidos nas outras temperaturas. Esses carvões se assemelham mais com o material de origem (madeira) do que com os produzidos nas temperaturas intermediárias ou mais altas.

Com a elevação da temperatura há o aumento da degradação dos polímeros que forma a estrutura da madeira, o material se torna mais homogêneo e mais concentrado em carbono. Esse fato faz com que ele se diferencie do restante e isso explica a boa classificação dos carvões produzidos na temperatura mais alta (700°C). Costa et al. (2018) obtiveram 100% de acertos nas classificações de temperaturas de carvões produzidos a 400, 600 e 700°C. Nesse estudo, várias espécies foram utilizadas como matéria prima, diferente de Costa et al. (2018)

que utilizaram somente *Eucalyptus*, isso pode explicar o menor desempenho dos modelos ao tentar classificar as temperaturas 400°C e 600°C.

Portanto, as temperaturas das extremidades (menor e mais alta) geram modelos mais robustos, uma vez que os carvões produzidos nelas se distinguem melhor dos demais, seja porque são mais homogêneos entre si (maior temperatura) ou porque se assemelham mais com o material que os deu origem (menor temperatura).

Por meio da validação independente foi possível obter uma pequena melhora nas classificações. Costa et al. (2018) também encontraram melhores modelos preditivos de temperaturas ao utilizar validação independente.

De todo o lote utilizado, tanto para validação cruzada quanto para validação independente, aproximadamente 87% das amostras foram classificadas de forma correta em função da temperatura de carbonização. Mostrando que esta técnica pode ser eficiente, o que facilita a divisão dos carvões em lotes de acordo com a temperatura utilizada nos fornos, para, então, realizar a classificação da origem dos espécimes sem interferência desse fator.

### **3.4 Identificação da origem do carvão**

Na Tabela 4 os resultados das classificações das espécies que deram origem aos carvões de acordo com as estimativas dos modelos são exibidos. Essa classificação foi realizada utilizando 570 espécimes para validação cruzada e 190 para validação independente advindos de diferentes espécies carbonizados em 5 temperaturas.

Tabela 4 – Predição da classificação das espécies por análise PLS-DA utilizando os espectros coletados nos corpos de prova carbonizados em todas as temperaturas.

Validação	Espécie	Classificação via NIR									N°	N° correto	% correta
		B	R	U	C	J	P	A	EC	EV			
Cruzada	B	35	17	8							60	35	58,33
	R	17	27	16							60	27	45,00
	U	7	5	48							60	48	80,00
	C			3	18	2	2	4	10	9	45	18	40,00
	J			3	6	0	5	7	15	9	45	0	0,00
	P	1	2	7	6	2	22	2	1	2	45	22	48,89
	A			1	2	1	3	16	16	6	45	16	35,56
	EC			2					44	59	105	44	41,90
	EV			3			3	1	32	66	105	66	62,86
			Total									570	276
Independente	B	15	3	2							20	15	75,00
	R	8	8	3		1					20	8	40,00
	U	3	2	15							20	15	75,00
	C				6	4		2	1	2	15	6	40,00
	J	1		3	2	0	2	1	5	1	15	0	0,00
	P			1	4		9		1		15	9	60,00
	A				1		2	6	6		15	6	40,00
	EC								16	19	35	16	45,71
	EV						1		7	27	35	27	77,14
			Total									190	102

B: *Gochnatia* sp.; R: *Peltogyne* sp.; U: *Dipteryx* sp.; C: *Cedrela* sp.; J: *Jacaranda* sp.; P: *Aspidosperma* sp.; A: *Apuleia* sp.; EC: *Eucalyptus*; EV: *Eucalyptus*; N°: número; %: porcentagem.

Fonte: Dos autores (2019).

A porcentagem total de classificações corretas foi entre 48 e 53%, metade ou mais das amostras foram classificadas de forma incorreta. A validação independente, assim como na classificação da temperatura, obteve melhores resultados que a validação cruzada. A expressiva contribuição de classificações erradas foi das amostras dos híbridos de *Eucalyptus* que se confundiram em maior parte entre si, assim como as espécies nativas. Esse resultado indica que o material genético dos híbridos é parecido quimicamente e que o modelo foi preditivo ao diferenciá-los das espécies nativas. Entretanto, não possui eficiência para classificação de espécies. Principalmente quanto à espécie *Jacaranda* sp. que teve todas as suas amostras classificadas de forma errada e se confundiu com os *Eucalyptus*. Essa classificação errada pode ser em função da semelhança da composição química da espécie com as demais. O gênero *Dipteryx* obteve elevada porcentagem (80%) de acerto, o que indica que esse modelo pode ser utilizado para identificar esse material.

Ao realizar as classificações em função de duas categorias (nativa ou *Eucalyptus*) (TABELA 5), aplicando validação cruzada, o modelo global utilizando todas as temperaturas obteve melhores classificações comparado ao das espécies (TABELA 4). De todos os tratamentos matemáticos utilizados, o modelo que empregou os dados tratados com normalização (modelo 2) foi o que obteve melhor número de classificações corretas. Entretanto, a diferença entre o modelo que fez uso dos dados normalizados e o que usou dados não tratados foi de aproximadamente 1%. O que possibilita também a utilização de dados originais, já que o objetivo é a rapidez na identificação dos carvões.

Tabela 5 – Predição da classificação da origem dos carvões (nativo ou *Eucalyptus*) por análise PLS-DA utilizando modelos produzidos com diferentes tratamentos matemáticos.

Modelo	Tratamento	LV	N°	N° acertos total	% acertos total
1	-	8		505	88,60
2	normalização	9		512	89,83
3	1d	6	570	505	88,60
4	msc	8		460	80,70
5	snv	10		506	88,77

-: sem tratamento matemático; 1d: primeira derivada; msc: multiplicative scatter correction; snv: standard normal variate; LV: variáveis latentes; N°: número; %: porcentagem.

Fonte: Dos autores (2019).

O detalhamento do modelo 2 segue na Tabela 6 junto ao modelo 6, que utilizou dados não tratados e foi validado de forma independente. A validação independente, assim como na classificação das temperaturas, gerou modelo mais robusto que a validação cruzada. O mesmo ocorreu com Costa et al. (2018), ao realizar as duas validações com o objetivo de classificar carvões de *Eucalyptus* em função da temperatura utilizada em sua confecção. Ramalho et al. (2017), ao utilizar a PLS-DA na classificação de carvões de florestas nativas e de plantadas, encontraram melhores predições para modelos que utilizaram validação cruzada.

Tabela 6 – Predição da classificação da origem dos carvões (nativo ou *Eucalyptus*) por análise PLS-DA utilizando validação cruzada e independente.

Validação	Modelo	Origem do carvão	Classificação via NIR		N°	N° correto	% Correta
			N	E			
Cruzada	2	N	336	24	360	336	93,33
		E	34	176	210	176	83,81
		Total			570	512	89,83
Independente	6	N	112	8	120	112	93,33
		E	9	61	70	61	87,14
		Total			190	173	91,05

N°: número; %: porcentagem.

Fonte: Dos autores (2019).

Os lotes podem ser divididos em função da temperatura em que o material foi carbonizado, isso pode ser feito após sua identificação por meio da PLS-DA, como realizado com os espécimes deste estudo (TABELA 3). Todos os modelos para os diferentes lotes tiveram maior robustez utilizando os dados sem tratamentos matemáticos. Os lotes de carvões produzidos a 300°C, 400°C e 600°C foram 100% classificados de forma correta (TABELA 7), tanto para validação cruzada quanto para a validação independente. Mesmo não tendo 100% de sucesso, os modelos que utilizaram materiais produzidos a 500°C e 700°C obtiveram classificação correta mínima de 93% e 87%, respectivamente.

A validação independente para o lote de 500°C gerou melhores estimativas que a validação cruzada, com 94,55% de acertos. Para o lote de 700°C, a validação cruzada funcionou melhor com 90,91% de classificações corretas. Todos os dois melhores modelos para esses dois lotes de temperaturas erraram mais classificando nativa como *Eucalyptus* que o contrário. Esse erro não permite a identificação da fraude ao classificar nativa como carvão legal, entretanto, o contrário poderia levar a uma falsa acusação de ilegalidade. Portanto, ao utilizar modelos calibrados e validados por lotes de temperaturas, todos demonstraram potencial para utilização.

A porcentagem de classificações corretas diminui à medida que a temperatura final de carbonização aumenta, exceto para 600°C. O modelo 600°C pode não ter tido o mesmo comportamento que o de 500°C e o de 700°C porque possui 4 materiais biológicos a menos na sua composição que os demais lotes. Ramalho et al. (2017) também obtiveram melhores resultados de classificação de materiais nativos para os modelos gerados com carvões produzidos em menores temperaturas.

Tabela 7 – Predição da classificação da origem dos carvões (nativo ou *Eucalyptus*) por análise PLS-DA utilizando modelos produzidos por lote de temperatura.

Temp	Val	Mod	Trat	LV	Origem do carvão	Classificação via NIR		N°	N° correto	% Correta
						N	E			
						Total				
300	VC	7	-	4	N	60		60	60	100
					E		30	30	30	100
					Total			90	90	100
	VI	8	-	4	N	20		20	20	100
					E		10	10	10	100
					Total			30	30	100
400	VC	9	-	4	N	45		45	45	100
					E		30	30	30	100
					Total			75	75	100
	VI	10	-	4	N	15		15	15	100
					E		10	10	10	100
					Total			25	25	100
500	VC	11	-	5	N	98	7	105	98	93,33
					E	4	56	60	56	93,33
					Total			165	154	93,33
	VI	12	-	5	N	33	2	35	33	94,29
					E	1	19	20	19	95,00
					Total			55	52	94,55
600	VC	13	-	4	N	45		45	45	100
					E		30	30	30	100
					Total			75	75	100
	VI	14	-	4	N	15		15	15	100
					E		10	10	10	100
					Total			25	25	100
700	VC	15	-	5	N	95	10	105	95	90,48
					E	5	55	60	55	91,67
					Total			165	150	90,91
	VI	16	-	4	N	32	3	35	32	91,43
					E	4	16	20	16	80,00
					Total			55	48	87,27

Val: método de validação; VC: validação cruzada; VI: validação independente; Temp: temperatura de carbonização; Mod: modelo; Trat: tratamento matemático; -: sem tratamento matemático; LV: variáveis latentes; N: carvão originado de madeira nativa; E: carvão originado de *Eucalyptus*. N°: número; %: porcentagem.

Fonte: Dos autores (2019).

De maneira geral, a análise da Tabela 7 permite dizer que a predição da classe do carvão exige um baixo número de componentes principais na sua calibração em comparação com o lote que utilizou todas as temperaturas em conjunto (TABELA 5). Além da

porcentagem correta de classificações também ser maior, portanto, os modelos por lotes separados tiveram melhores predições que o modelo global.

Segundo Pasquini (2003) a utilização de dados espectrais para confecção de modelos preditivos sempre será fortemente dependente da existência de métodos de referência bons e aceitáveis. Para isso, é necessário que os modelos sejam calibrados e validados com um banco de dados que contenha uma grande variedade de espécies florestais e fatores que possam interferir no processo de produção do carvão. Nesse estudo, 9 materiais biológicos, 2 fornos e 5 temperaturas de carbonização foram utilizados. Os modelos gerados possuem grande representatividade quanto as espécies que podem ser identificadas e fatores interferentes. O interesse é utilizar uma técnica rápida, não destrutiva e de fácil manuseio em ações de fiscalização. Espectrômetros portáteis podem ser utilizados para coleta de espectros e a predição da classe do carvão ser realizada *in loco* com os modelos gerados.

#### 4 CONCLUSÃO

Por meio da PCA observou-se que a similaridade espectral no NIR é maior entre os carvões produzidos na mesma temperatura que entre os da mesma espécie. Ao dividir os lotes por temperatura há maior similaridade em função da origem do carvão (nativo ou *Eucalyptus*), mas não há grupos proeminentes. Os modelos produzidos com a PLS-DA, utilizando espectros de carvões coletados no NIR, foram eficientes na predição das temperaturas de carbonização com total geral de 87% de estimativas corretas. A PLS-DA não foi eficiente na predição das espécies que deram origem aos carvões, mas conseguiu predizer com eficácia se foi por meio de floresta nativa ou por *Eucalyptus*. Ao dividir os carvões em lotes de temperaturas utilizadas na produção, a eficiência das predições por PLS-DA aumenta e foi obtido 87,27% de porcentagem mínima de estimativas corretas. Em ações de fiscalização, inicialmente a temperatura de carbonização pode ser identificada por meio dos modelos PLS-DA. Após a divisão dos carvões em lotes, os mesmos podem ser classificados em função da origem nativa ou plantada.

#### REFERÊNCIAS

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

- ANDRADE, F. W. C. **Teste em equipamento Macro ATG: rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica na pirólise da madeira de *Eucalyptus***. 2015. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- COSTA, A. C. P. R. et al. Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared spectroscopy. **Biomass & Bioenergy**, v. 127, p. 105280, 2019.
- COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, p. 85–92, 2018.
- DAVRIEUX, F. et al. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, Apr. 2010.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAOSTAT**, 2018
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2019**. São Paulo, 2017. 80 p.
- MONTEIRO, T. C. et al. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 16-381, July/Sept. 2010.
- MUNIZ, G. I. B. et al. SEM and NIR characterization of four forest species charcoal. **Wood Science and Technology**, New York, v. 47, n. 4, p. 815-823, Apr. 2013.
- NISGOSKI, S. et al. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 3, p. 183-190, 2015.
- NUNES, C. A. et al. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, No. 11, 2003-2010, 2012.
- 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.
- RAMALHO, et al. 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.

**ARTIGO 3 - ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS TO DISTINGUISH CHARCOAL FROM *Eucalyptus* AND NATIVE FORESTS BASED ON THEIR MINERAL COMPONENTS**

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT2003)**

Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>1\*</sup>, Geila Santos Carvalho<sup>2</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>1</sup>, Alfredo Napoli<sup>3</sup>, Robert Wojcieszak<sup>4</sup>, Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37200-000 Lavras / MG, Brazil

e-mail: fernandaguedesrm@hotmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Ciências dos Solos, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37200-000 Lavras / MG, Brazil

<sup>4</sup>CIRAD UR BioWooEB, Département Persyst, F-34398, Montpellier, France

<sup>5</sup>Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000, Lille, France

<sup>2</sup>Departamento de Ciências dos Solos, Universidade Federal de Lavras, CEP: 37200-000 Lavras / MG, Brazil

## ABSTRACT

Charcoal is produced through the pyrolysis of wood. It is used as the main domestic energy source in many tropical countries from Africa and Asia, and as reductor product in the steel industry in Brasil. However, the indiscriminate use of wood from native forests is detrimental to sustainability. The development of rapid and efficient methodologies for distinguishing charcoal produced from native Forest or *Eucalyptus* plantations, as found partially in Brasil, is essential to curb illegal charcoal transport and trade. The aim of this study was to distinguish charcoal from native and *Eucalyptus* woods by Artificial Neural Network (ANN) based on their mineral composition. Specimens from Brazilian native woods (*Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp., *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp. and *Gochnatia* sp.) and from *Eucalyptus* sp. hybrid woods from commercial forest plantations were pyrolysed at temperatures from 300 to 700°C in order to simulate the actual pyrolysis conditions and species widely used illegally in southeastern Brazil. The composition and proportion of the mineral elements of charcoal were determined by X-ray fluorescence (XRF). ANNs were trained based on the elemental composition of the charcoal specimens to classify the species and origin of the charcoals (native forest and *Eucalyptus*). ANNs based on mineral element content yielded high percentage of correct classification for charcoal specimens by species (72% accuracy) or origin (97% accuracy) from an independent validation sample set.

**Keywords:** X-ray fluorescence. Artificial intelligence. Charcoal distinction. Machine learning.

## 1 INTRODUCTION

Charcoal is a major source of energy in many countries. According to FAOSTAT (2018), Brazil occupies the first position among the main world producers of this product and its consumption is concentrated in the steel industry. Extensive areas of *Eucalyptus* are cultivated to meet the demand of the steel industry in Brazil (IBÁ, 2017). However, wood from native forests has been used illegally.

According to Stange et al. (2018), charcoal producers have used native species from deforestation regions in tropical forests of world. The use of native wood for charcoal production is prohibited in many regions as it increases the deforestation rate in the country. According to Brasil (2013) the Brazilian government has made a national commitment to make 40% of the annual rates of deforestation in Cerrado biome. In 2016 charcoal manufacture from native forest reduced 31.7% (IBGE, 2016). However, enforcement actions to stop the production, transport and trade of illegally produced charcoal are insufficient because there is no official information about illegal operations. The Brazilian cerrado is one of the most threatened biomes in the country while it is a conservation priority hotspot (GONÇALVES et al., 2018).

Fraud is difficult to identify because of the similarity between charcoals when observed with the naked eye (RAMALHO et al., 2017). Identification of charcoal by anatomical analysis (GONÇALVES et al., 2018) is time consuming and requires highly trained technicians. Alternative techniques for charcoal classification have been investigated, such as image analysis (NISGOSKI et al., 2014; MARUYAMA et al., 2018), where some wood characteristics are extracted and analyzed for discriminating the precursory species. Moreover, some studies have shown promising results applying spectrum-based processing systems for classifying charcoal (DAVRIEUX et al., 2010; RAMALHO et al., 2017; COSTA et al., 2018) but many limitations need to be overcome to apply these models in real situations where pyrolysis temperature and species are unknown and have to be used within the models.

The possibility of differentiating charcoals produced from planted or native wood from the mineral composition of charcoal was examined in the present study. X-ray fluorescence (XRF) is a technique used in analytical routines for identifying and measuring mineral elements in solid or liquid samples (WEINDORF, 2014). It is a versatile analytical technique that does not require exhaustive preparation of the material to be analyzed (WOBRAUSCHEK, 2007). XRF spectroscopy has been successfully applied in various fields of science that require rapid analytical routines such as agriculture (FREITAS et al., 2019),

soil science (PELEGRINO et al., 2019), mining (PENIDO et al., 2019), environmental sciences (MUTHUKALUM et al., 2020) and chemical (SZCZEPANIK et al., 2015) and archeological studies (ATTAELEMANAN; MOUTON, 2014).

Faced with the challenge of differentiating charcoal produced from planted or native wood, the hypothesis of this study is that the mineral composition of charcoal varies trees have grown in native and planted forest. The soil of forest plantations soils are prepared for production of wood for pulp or bioenergy industries and mineral contents are adjusted before planting. Some studies support our hypothesis, although they are not designed to evaluate this issue. For example, Kim et al. (2013) have evaluated inorganic metals in oak, *Eucalyptus*, Pinus and Japanese cedar biochars by means of XRF spectrometry. They reported the presence of Si, K, Ca, Al, Mg, Na, P and Fe in all studied materials, but in different concentrations: Oak, Pitch pine and Japanese Cedar present much more Si, Ca, K, Al and Na (in g per kg) than *Eucalyptus* charcoals.

The above results clearly show that *Eucalyptus* wood has a very different ash composition from other biomasses. However, Brewer et al. (2009) and Kim et al. (2013) did not designed their studies to evaluate the potential of this technique to detect the origin of biochar precursor raw material.

In this study, artificial neural networks (ANNs) were developed to evaluate the complex information on the mineral composition of charcoal specimens. ANNs are computational techniques based on mathematical models capable of classifying and predicting material properties (BASHEER; HAJMEER, 2000). ANN approach has been successfully applied in different fields of forest sciences, such as wood defect detection (WENSHU et al., 2015), wood veneer classification (Castellani and Rowlands, 2009) and wood species classification (NISGOSKI et al., 2017; CUI et al., 2019).

Most studies that applied RNA to wood and its co-products have reported promising results for classification or estimation of properties. However, to our knowledge there is no study involving ANN for charcoal classification by origin, nor for identification of the precursor wood species. Thus, the aim of this study was to develop artificial neural networks to classify the origin of charcoal (native or planted forest) and the precursor species based on their mineral composition.

## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Plant Material

Native tropical wood species from the Cerrado and Amazon biomes and reforestation were used in this study. The native species were *Cedrela* sp. (Cedar, labeled as “C”), *Aspidosperma* sp. (Peroba labeled as “P”), *Jacaranda* sp. (Rosewood, labeled as “J”), *Apuleia* sp. (Garapa labeled as “A”), *Peltogyne* sp. (Pau-roxo, labeled as “R”), *Dipteryx* sp. (Cumaru, labeled as “U”) e *Gochnatia* sp. (Cambará, labeled as “B”).

As for reforestation, two genetic materials from two forest companies were used as representative of the sector. One company produces charcoal (6.5 year old *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* hybrid clones labeled “Ev”) and the other paper and pulp (6 year old *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* hybrid clones labeled “Ec”) (RAMALHO et al., 2017). The seven native species occur in the two largest Brazilian biomes, while Eucalyptus hybrids were selected to represent the genetic variation that exists between the clonal materials used in reforestation by forestry companies in the country. Table 1 lists the species, furnaces and temperatures used to generate the dataset of this study.

Table 1 - Pyrolysis plan as a function of biological material, temperature and number of samples.

Vegetal Material	Code	Furnace		Number of specimens by temperature				
		ATG	Muffle	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
<i>Apuleia</i> sp.	A	X		5		6		6
<i>Cedrela</i> sp.	C	X		4		6		6
<i>Aspidosperma</i> sp.	P	X		5		6		6
<i>Jacaranda</i> sp.	J	X		5		6		6
<i>Eucalyptus</i> sp. (1)	Ec	X		5		6		6
<i>Eucalyptus</i> sp. (2)	Ev	X		5		6		6
<i>Peltogyne</i> sp.	R		X		2	2	2	2
<i>Dipteryx</i> sp.	U		X		2	2	2	2
<i>Gochnatia</i> sp.	B		X		2	2	2	2
<i>Eucalyptus</i> sp. (1)	Ec		X		2	2	2	2
<i>Eucalyptus</i> sp. (2)	Ev		X		2	2	2	2

*Eucalyptus* sp. (1): reforestation hybrids managed for charcoal production while *Eucalyptus* sp. (2): reforestation hybrids managed for pulp and paper industry.

Source: The authors (2019).

## 2.2 Specimen Preparation

Central boards were removed from trees. 141 specimens (defect free) were obtained from native and *Eucalyptus* trees. From the native species, 91 specimens presenting the dimensions of 3.5 cm × 3.5 cm × 4.5 cm (R × T × L) were produced while 50 specimens (defect free) of *Eucalyptus* were produced with dimensions of 3.5 cm × 3.5 cm × 8 cm (R × T × L). Sampling was properly identified using a special pencil (labeling did not disappear after pyrolysis). Before pyrolysis, Wood specimens were kept in an acclimatized room and until reaching 12% moisture.

## 2.3 Pyrolysis Process

Wood specimens were pyrolysed in two laboratory ovens: Macro ATG oven and Muffle furnace, respectively developed by the Center of International Cooperation in Agronomic Research for Development (CIRAD, France) and Universidade Federal de Lavras (UFLA, Brazil).

### 2.3.1 Macro ATG furnace

The Macro ATG prototype is equipped with an oven that can reach 1,000°C, a pyrolysis reactor pressure controller, a condensable gas condenser, a load cell, a gas chromatography flowmeter, a control panel and a software. Experiments can be developed using various gases simulating various conditions of partial or complete combustion in the presence of an inert atmosphere (JESUS et al., 2015; RAMALHO et al., 2017).

Wood specimens were added in a crucible for pyrolysis in the ATG Macro. The temperature inside the system was monitored by means of four thermocouples and the gases resulting from the pyrolysis process were consensed by means of a condenser attached to the oven. After the prototype cooling period, the charcoals were removed and brought to moisture stabilization in a climate room. The pyrolysis of the specimens was performed at an initial temperature of 40°C, a heating rate of 5°C. min<sup>-1</sup> and remained for 1 hour at the final temperatures of 300, 500 and 700°C. After the process of converting wood to charcoal, the material remained inside the oven for cooling for fifteen hours (RAMALHO et al., 2017).

The biological materials carbonized in the Macro ATG oven were *Apuleia* sp., *Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp. (Peroba), *Jacaranda* sp. (Jacarandá) e *Eucalyptus*, resulting in resulting in hundred one (101) specimens divided into three pyrolysis temperatures.

### **2.3.2 Muffle furnace**

The specimens were pyrolyzed in a muffle furnace (electric; model Q318M; Quimis, São Paulo, Brazil). Pyrolysis conditions were: 100°C initial temperature, 100°C.h<sup>-1</sup> heating rate, 30 minutes at final temperatures 400°C, 500°C, 600°C and 700°C and 16 hours after completion of the conversion process.

The wood specimens were carbonized within a pyrolysis capsule placed inside the muffle furnace. The pyrolysis capsule was connected to a water-cooled condenser coupled to a receiver flask of condensable gases. The charcoal specimens were produced at 400, 500, 600 and 700°C to simulate the temperature range adopted in real situations in most Brazilian industries.

The biological materials carbonized in the muffle furnace were *Peltogyne* sp., *Dipteryx* sp., *Gochnatia* sp. and again *Eucalyptus*, resulting in resulting in forty (40) specimens divided into four pyrolysis temperatures.

The different furnaces and temperatures were used to verify the influence of the conversion process on the material distinction and to simulate the thermal variation that occurs in an industrial and conventional furnace. After the furnaces were cooled, the charcoals produced were removed and taken to a climate room until moisture stabilization.

## **2.4 X-ray fluorescence spectrometer**

In order to simulate a variation source, the detection of mineral elements was performed using two X-ray fluorescence spectrometers: M4 Tornado and S8 Tiger spectrometer.

### **2.4.1 M4 Tornado**

An Energy Dispersive X Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometer, model M4 Tornado (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany) was used to determine and quantify the mineral elements present in the different charcoal samples.

The X-ray tube of this commercial benchtop spectrometer is a micro-focus side window Rh tube powered by a low power HV-generator and cooled by air. A poly-capillary lens is used to obtain a spot size down to 25  $\mu\text{m}$  for Mo-K $\alpha$ . The X-ray generator was operated at 50 kV and 600  $\mu\text{A}$  and a composition of filters was used to reduce background (100  $\mu\text{m}$  Al/ 50  $\mu\text{m}$  Ti/ 25  $\mu\text{m}$  Cu). Detection of the fluorescence radiation is performed using a thermoelectrically cooled silicon-drift-detector with energy resolution of 142 eV for 5.9 keV (Mn-K $\alpha$ ). Measurements were carried out under 20 mbar vacuum conditions [Silva et al. 2017]. According to Dias et al. (2015), the vacuum system avoids back diffusion and improves detection limits.

An inbuilt camera allows to visualize the studied area and the analysis was fully automated and unattended. The counting time and the scanning spatial resolution are freely selected according to the required resolution. The sample was mounted directly on a table 360mm  $\times$  260 mm, which was attached to a stage translatable along XY. The scanning step size used was 25  $\mu\text{m}$  and the time per analyzed point was 0.5ms  $\times$  3 cycles. Each selected area was analyzed over a period to accumulate sufficient data points for high resolution mapping. Data output was obtained through the X-ray intensity of specific X-ray peaks corresponding to the element signals measured in each point defined by its X and Y coordinate ( $\mu\text{m}$ ). The data were converted using the software's function into a data matrix, from which XY contour maps (2-dimensional maps) of the data were generated for each element (SILVA et al., 2017).

The analysis was performed on five (5) specimens of each charcoal produced at different temperatures in the Macro ATG furnace. Each charcoal specimen was placed inside the equipment and a rectangular area was selected for irradiation during the analysis. In this area 100 points were analyzed and the resulting spectrum was the average of all these points.

The treatment of the X-ray spectra, analyze of the peaks and determination of which mineral elements are present in each sample and in what quantity were performed using the software M4 Tornado.

#### **2.4.2 S8 Tiger**

An Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF), model S8 Tiger (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany) was also used to determine and quantify the mineral elements present in the different charcoal samples. This spectrometer is equipped with a Rh anode X-ray tube and 4 kW excitation power. Measurements of the characteristic Br K $\alpha$  line were performed under vacuum at 20 to 60 kV and 170 mA tube setting.

Samples were pressed using a semi-automatic hydraulic HERZOG HTP-40 press (Germany) in a 40 mm press tool. Analytical grade crystalline boric acid was used as a backing and rim material. A sample holder fitted with stainless steel masks having openings of 8 mm in diameter was applied for XRF measurements (GALINA et al., 2016).

The analysis was performed on two specimens of each charcoal sample. Each specimen was ground and sieved through a 150 micrometer nylon sieve. Pressed pellets were made using 4.5 g of ground charcoal and 3.5 g of Hoechst C wax (C<sub>38</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of Merck. After homogenization of each sample with the wax, the material was compacted using a Vaneox (Fluxana) hydraulic press with a final pressure of 25 tons. Until reading, the tablets were kept in a desiccator. Soon after, the pellets were placed in specific specimen holders with a diameter of 34 mm and then placed inside the equipment. The analysis was performed by scanning the full length of the sample surface.

The spectrometer is equipped with SPECTRA plus software that allows selecting conditions, measurement parameters, optimal calibration equations, measurement of the calibration set, and mathematical data processing for the calibration set of CRMs (SUVOROVA et al., 2017). The treatment of the X-ray spectra, analyze of the peaks and determination of which mineral elements are present in each sample and in what quantity were performed using the software Spectra 2.2.3.2.

## **2.5 Artificial Neural Network**

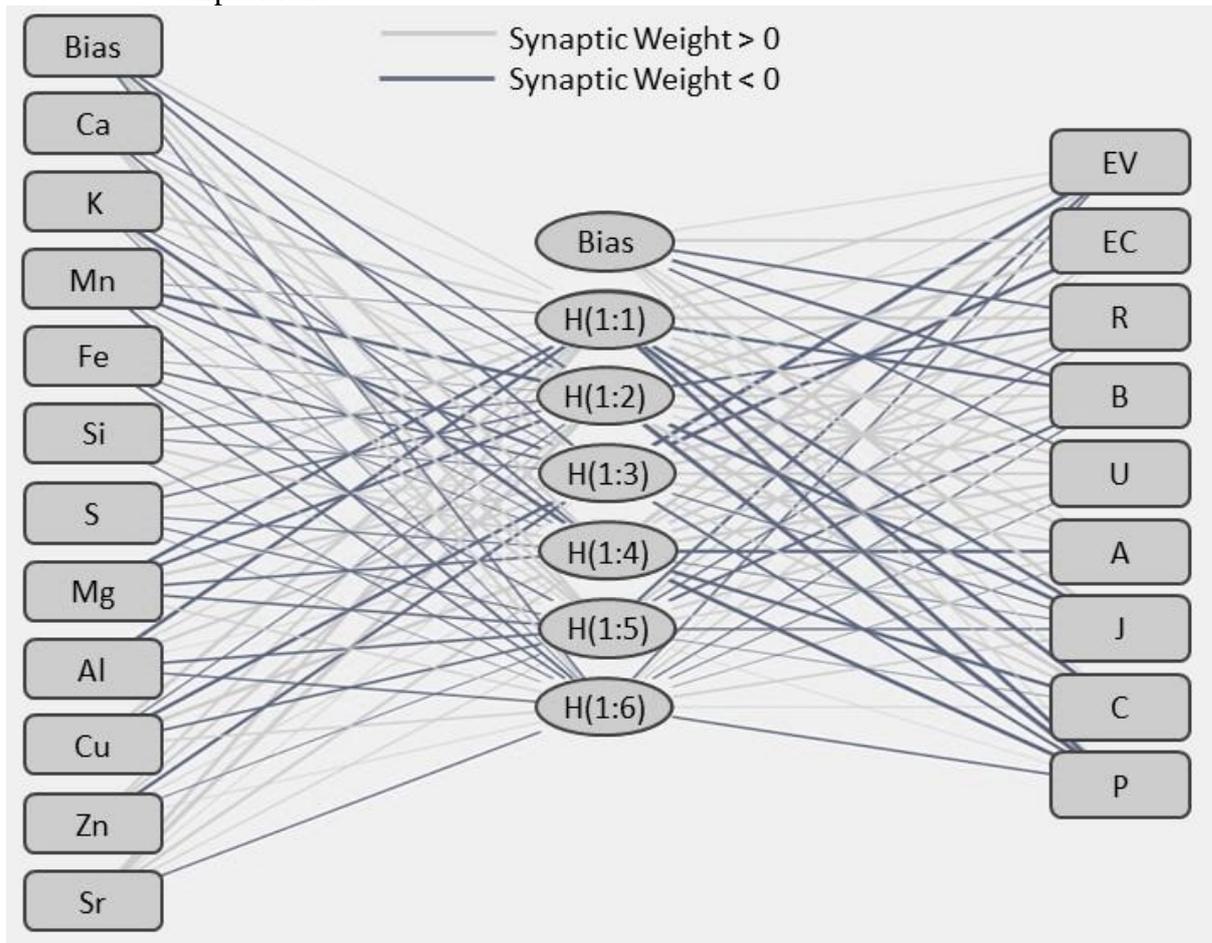
Artificial Neural Network (ANN) of feedforward multilayer perceptron (MLP) type was developed using the mineral contents of charcoal specimens as input variables and the wood species or charcoal origin as output variables. The ANNs developed in the present study were performed using SPSS statistical software (v. 20).

### **2.5.1 Network architectures**

The optimal network architectures were established by trying different combinations of number of hidden layers (1 or 2) and neurons (1 to 9). ANN 1 has six (6) neurons in the hidden layer and nine (9) output layer neurons, which represent the nine wooden species converted in charcoal specimens (*Eucalyptus*, *Peltogyne* sp., *Gochnatia* sp., *Dipteryx* sp., *Apuleia* sp., *Jacaranda* sp., *Aspidosperma* sp., *Cedrela* sp.) while ANN 2 presented two (2)

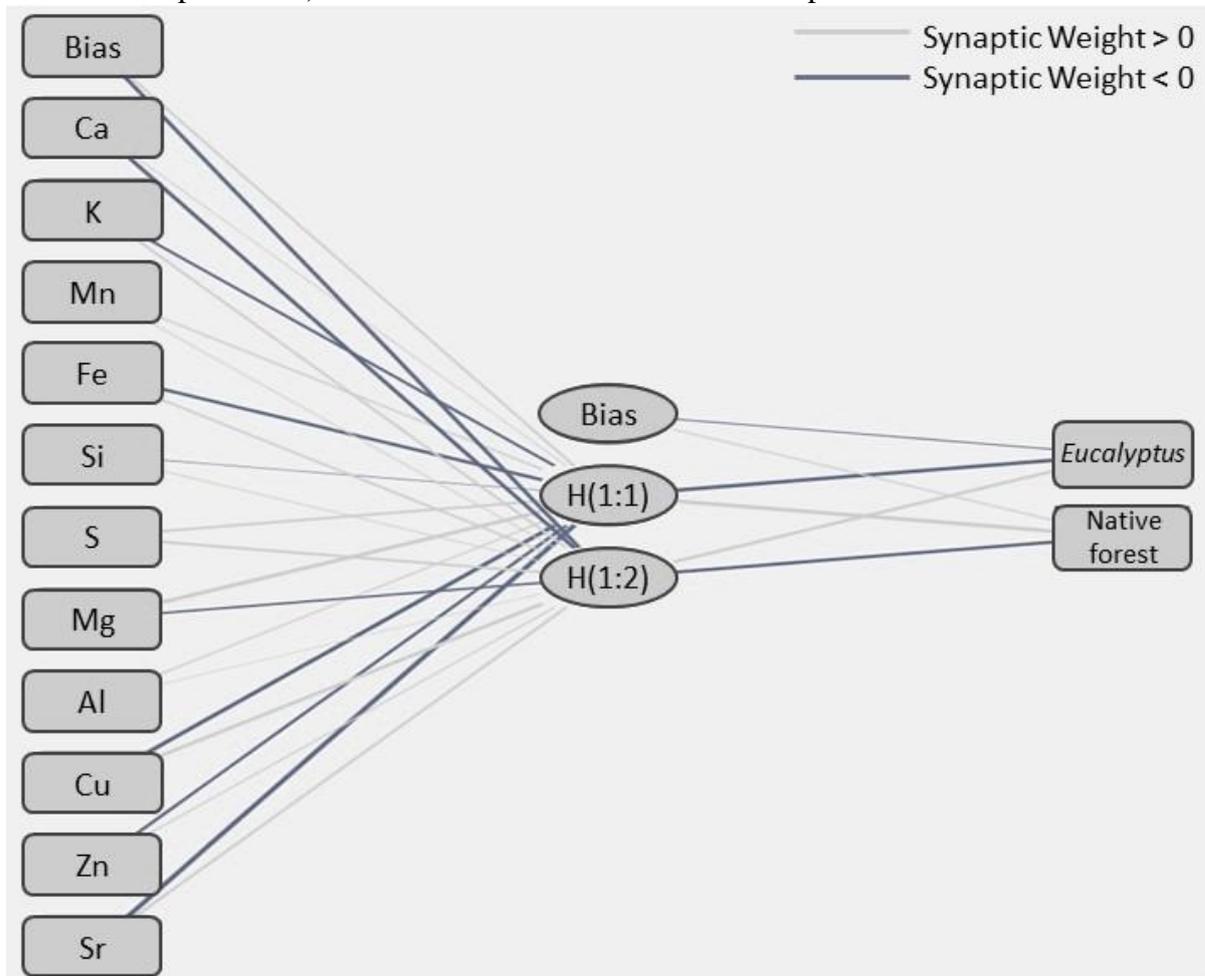
hidden layer neurons and two (2) output layer neurons, which represent the origin of the charcoal (native forest or *Eucalyptus*). The maximum number of epochs of each ANN was 100. The diagrams of the designed ANN for species and for origin are shown in Figures 1 and 2, respectively.

Figure 1 - Network Diagram to estimate the wooden species of charcoal based on the mineral composition.



Source: The authors (2019).

Figure 2 - Network Diagram to estimate the wooden origin (native Forest or Eucalypt plantation) of charcoal based on the mineral composition.



Source: The authors (2019).

Every neuron in hidden layer and output layer represents an activation function. In this study, a hyperbolic tangent sigmoid function was used as the activation function in the hidden layers while the output layer activation function was softmax. General information on the artificial neural network for classifying wood species or charcoal origin based on mineral composition are listed in Table 2.

Table 2 - Information from artificial neural networks to classify the origin of charcoals based on their mineral components.

Layer	Variable	Information	
		ANN 1	ANN 2
Input	Covariate 1	Ca	Ca
	Covariate 2	K	K
	Covariate 3	Mn	Mn
	Covariate 4	Fe	Fe
	Covariate 5	Si	Si
	Covariate 6	S	S
	Covariate 7	Mg	Mg
	Covariate 8	Al	Al
	Covariate 9	Cu	Cu
	Covariate 10	Zn	Zn
	Covariate 11	Sr	Sr
	N of Units	11	11
	Rescaling Method for Covariates	Standardized	Standardized
Hidden	N of Hidden Layers	1	1
	N of Units in Hidden Layer 1 <sup>st</sup>	6	2
	Activation Function	Hyperbolic tangent	Hyperbolic tangent
Output	Dependent Variables	Wood species	Native or <i>Eucalyptus</i>
	N of Units	9	2
	Activation Function	Softmax	Softmax
	Error Function	Cross-entropy	Cross-entropy

Source: The authors (2019).

### 2.5.2 Covariate sets for ANN

The model inputs (covariables) were the concentration values of the mineral components present in the charcoal and the output of the model were species (ANN1) or origin (ANN2). For ANNs, eleven (11) explanatory variables (Ca, K, Mn, Fe, Si, S, Mg, Al, Cu, Zn e Sr, hereafter called covariates) were considered for training the ANN to classify the species (ANN1) or origin (ANN2) of charcoals (TABLE 2). As the activation function does not generally map into the real numbers, the data set was standardized to a mean of 0 and a variance of 1.

### 2.5.3 Network training and validations

ANN models were validated by independent test set. To guarantee homogeneity between training and validation sets, the selection of the samples of each subset was made

manually. The sample set (142 observations) was ranked by species, temperature and origin and the data set was split into two uniformly distributed subsets. This procedure allowed higher control of the variability within each subset: the calibration set was composed of 95 specimens while test set had 47 samples with mineral composition information. The selection of ANN models was based on the percentage of correct classifications regarding the charcoal origin of the different species (ANN1) or native and *Eucalyptus* classes (ANN2).

### **3 RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1 Mineral composition variation of charcoal**

The mineral elements present in the charcoals produced from different species and under different pyrolysis temperatures were detected by X-ray fluorescence analysis. Table 3 presents the mean values as a percentage of the elemental composition of the native and planted wood charcoal samples.

The results show that minerals such as Calcium (Ca) and Iron (Fe) present higher proportion in relation to the others. In addition to varying by species, the percentage of minerals also varies as pyrolysis temperature increases, however, a trend was not detected. These variations are important for training the artificial networks to classify the charcoal by its origin. Although all data do not have a clear tendency detectable by visual analysis, the artificial neural network can recognize nonlinear data patterns.

Table 3 - Averaged mineral composition of charcoal by wooden species and temperature of pyrolysis.

Species	Temp	Percentage (%)										
		Ca	K	Mn	Fe	Si	S	Mg	Al	Cu	Zn	Sr
EV	300	21.08	3.59	2.77	42.07	3.16	0.28	1.92	4.12	1.21	2.60	1.27
	400	65.96	13.84	5.00	3.06	3.32	1.65	1.17	1.46	0.97	1.27	2.91
	500	31.33	13.58	4.64	36.39	1.95	0.69	0.76	1.30	1.29	1.19	1.32
	600	23.06	2.87	3.29	2.69	17.21	1.56	1.39	5.94	0.88	0.93	3.10
	700	27.37	19.41	3.26	23.75	9.85	1.37	0.52	4.55	1.18	1.52	1.28
EC	300	19.37	5.27	2.36	42.40	4.39	0.11	1.79	6.75	1.23	3.03	1.52
	400	53.81	24.36	2.72	2.15	3.59	2.29	2.09	1.32	1.20	1.46	3.10
	500	30.34	22.92	1.78	22.83	2.61	0.64	0.71	1.31	0.64	0.77	1.30
	600	22.78	32.93	1.49	2.32	5.68	1.51	1.05	3.76	1.00	1.00	2.54
	700	38.06	17.31	1.80	25.14	4.29	0.97	0.47	2.41	0.91	1.22	1.51
R	400	74.42	6.36	3.04	0.83	2.08	1.66	5.37	0.49	1.15	0.68	3.99
	500	78.75	4.55	2.89	0.57	0.89	1.47	5.23	0.32	0.87	0.49	4.34
	600	74.54	5.04	5.07	0.59	1.14	1.38	6.83	0.14	1.52	0.52	4.37
	700	79.34	4.24	3.24	0.46	0.74	1.32	5.38	0.99	0.99	0.28	4.41
B	400	4.59	4.38	0.57	0.50	12.07	1.49	0.51	75.09	0.30	0.45	0.57
	500	4.96	1.16	0.28	0.54	14.85	0.97	0.73	74.62	0.39	0.44	0.50
	600	5.46	1.64	0.31	0.68	12.42	0.94	1.07	66.31	0.41	0.38	0.66
	700	5.56	2.47	0.35	0.61	21.92	1.27	1.62	64.76	0.39	0.43	0.55
U	400	81.66	1.38	2.33	0.83	6.38	0.66	0.80	2.24	0.40	0.18	2.91
	500	76.72	2.56	1.68	1.18	9.08	0.88	0.93	3.22	0.65	0.36	2.31
	600	64.70	3.26	2.91	1.72	15.63	0.87	1.17	5.83	0.63	0.32	2.51
	700	67.89	2.57	2.53	1.40	14.66	0.70	0.98	5.35	0.39	0.23	2.60
A	300	53.60	13.90	1.62	6.22	0.22	1.56	1.73	0.90	0.34	0.87	1.08
	500	57.98	21.54	1.27	9.53	0.15	1.47	1.51	0.52	0.40	0.84	0.81
	700	62.96	23.28	1.31	6.26	0.17	0.85	0.91	0.43	0.28	0.58	0.77
J	300	48.09	1.31	2.53	21.00	1.98	0.35	4.24	3.09	0.63	0.65	1.24
	500	66.62	5.42	3.91	11.98	0.50	0.53	2.25	0.45	1.09	0.93	0.98
	700	62.91	1.14	3.38	14.80	1.26	1.01	3.91	1.20	0.96	0.96	0.68
C	300	57.98	6.16	0.21	5.27	1.08	0.17	3.60	2.11	0.33	1.01	1.87
	500	61.42	10.18	0.34	14.45	1.25	0.78	2.30	0.99	0.32	0.79	1.18
	700	69.02	8.87	0.49	10.56	0.33	0.35	2.66	0.58	0.34	0.86	1.38
P	300	46.07	21.81	7.89	1.38	3.16	0.19	1.79	11.3	0.17	1.25	1.50
	500	38.31	27.11	7.37	11.71	1.22	0.21	1.99	6.48	0.13	0.73	1.04
	700	47.95	13.31	6.48	8.13	2.13	0.31	4.16	11.98	0.28	0.66	1.08

EV: *Eucalyptus*; EC: *Eucalyptus*; R: *Peltogyne* sp.; B: *Gochnatia* sp.; U: *Dipteryx* sp.; A: *Apuleia* sp.; J: *Jacaranda* sp.; P: *Aspidosperma* sp.; C: *Cedrela* sp.

Source: The authors (2019).

There are few studies that have evaluated the composition and proportion of mineral elements in charcoal or forest biomass. Kim et al. (2013) have evaluated inorganic metals in

oak, *Eucalyptus*, pine and Japanese cedar biochars by X-ray fluorescence spectrometry and found Si, K, Ca, Al, Mg, Na, P and Fe in all studied materials. The elements that stood out in *Eucalyptus* were Si, K and Ca. In the present study the last two elements are present in high percentage. Brewer et al. (2009) studied the ash composition of Switchgrass (grass), maize straw and hardwood (unspecified) samples by X-ray fluorescence spectroscopy by pressed tablet method and found  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SO}_3$  in all varieties studied, and  $\text{CaO}$  presented the highest percentage (22.37%) for wood. Bouraoui et al. (2015) have analyzed the mineral content of faveira and found significant amounts of silicon (4430 mg / kg), calcium (1260 mg / kg) and potassium (990 mg / kg) while magnesium was detected in smaller amounts (550 mg / kg). All minerals reported by Bouraoui et al. (2015) were found in the charcoal samples analyzed in the present study.

### 3.2 Neural Network Architecture

The artificial neural networks architectures developed in this study are presented, respectively, in Figures 1 and 2 with their respective input layers, hidden layers, neurons, output layers and synaptic weights. Both ANNs to estimate the charcoal origin as a function of wooden species (FIGURE 1) as well as native Forest or *Eucalyptus* plantation category (FIGURE 2) were obtained using eleven (11) input neurons and one (1) hidden layer, with six (6) and two (2) neurons, respectively.

Synaptic weights represent the connecting forces between neurons and are used to store acquired knowledge (HAYKIN, 2001). Weight is considered excitatory when it is positive ( $> 0$ ) and inhibitory when it is negative ( $< 0$ ). High synaptic weights are indicated by thick lines while low weights are represented by thin connections. Synaptic weight greater than zero is indicated in light gray color while synaptic weight below zero is indicated in dark gray (FIGURES 1 and 2). Since very negative or very positive weights can generate thicker connections, the more positive or the more negative a weight, the thicker the connection. Input variables can be evaluated by considering the connections between the hidden or the output layer.

The two ANN models were developed based on the values of the proportion of mineral components present in the material to estimate the origin of the charcoals as a function of wood species and as a function of origin classes: native forest or eucalypt plantation. For ANN 1 (FIGURE 1) the thick connections with very negative synaptic weights occurred at the Ca, K, Si, S, Mg, Al, Cu, Zn and Sr inputs and with very positive weights

occurred at Ca, K, Mn, Fe, S, Mg, Al, Cu and Zn (TABLE 4). For ANN 2 (FIGURE 2) the very negative weights were highlighted in the K, Fe, Si, Cu, Zn and Sr inputs and very positive in the Ca, Mn, S, Mg and Al inputs (TABLE 5). The thicker, very positive and negative connections indicate that the input variable is important to define the output variable, most of the mineral elements used in the input layer had such connections.

Table 4 - Training parameters of artificial neural networks 1 (ANN 1) used to estimate the origin of charcoal based on mineral components.

Predictor		Predicted								
		Hidden Layer 1								
		H(1:1)	H(1:2)	H(1:3)	H(1:4)	H(1:5)	H(1:6)			
Input Layer	(Bias)	0.293	-0.499	-0.544	0.753	0.461	-0.284			
	Ca	0.013	-0.392	0.610	-0.438	0.786	0.471			
	K	1.485	0.215	-0.169	-1.404	0.787	-0.022			
	Mn	-0.073	-2.817	-1.104	-0.122	0.198	-0.530			
	Fe	0.064	-0.008	-0.654	-0.134	-0.345	-0.430			
	Si	0.409	-0.338	-0.271	1.225	0.053	-0.219			
	S	1.658	-0.535	0.382	-0.378	-0.364	-0.002			
	Mg	-1.414	-1.397	1.567	-0.824	-0.736	0.433			
	Al	-1.390	0.289	1.046	0.029	-0.919	-0.503			
	Cu	1.317	-0.170	-1.491	2.003	-0.665	0.501			
	Zn	0.450	0.721	-0.996	0.074	-0.109	0.091			
	Sr	1.062	1.577	0.010	0.677	0.211	-0.397			
		Output Layer								
		[Ev]	[Ec]	[R]	[B]	[U]	[A]	[J]	[C]	[P]
Hidden Layer 1	(Bias)	0.217	1.180	-1.027	-1.556	-0.467	0.102	1.570	0.111	0.082
	H(1:1)	0.877	0.564	1.804	-1.832	1.194	2.084	-1.545	-1.673	-1.519
	H(1:2)	0.287	2.227	-1.288	0.818	1.213	0.295	-1.926	1.690	-2.486
	H(1:3)	-3.054	-2.728	2.124	1.777	1.177	0.858	-0.354	0.653	-0.714
	H(1:4)	1.726	0.398	1.305	1.671	1.838	-2.785	-0.152	-1.796	-2.561
	H(1:5)	-0.622	0.534	-0.336	-0.879	1.041	0.444	-0.483	-0.061	0.009
	H(1:6)	-0.306	0.004	0.385	-0.226	-0.130	-0.007	0.659	0.185	-0.619

Source: The authors (2019).

Table 5 - Training parameters of artificial neural networks (ANN 2) used to estimate the origin of charcoal based on mineral components.

Predictor		Predicted			
		Hidden Layer 1		Output Layer	
		H(1:1)	H(1:2)	[Tipo=1]	[Tipo=2]
Input Layer	(Bias)	0.383	-0.605		
	Ca	0.103	-0.663		
	K	-0.467	0.403		
	Mn	0.374	0.145		
	Fe	-0.882	0.429		
	Si	-0.052	0.224		
	S	0.542	0.553		
	Mg	1.559	-0.455		
	Al	0.265	0.098		
	Cu	-0.922	0.840		
	Zn	-0.486	0.258		
	Sr	-1.038	0.450		
	Hidden Layer 1	(Bias)			-0.256
H(1:1)				-1.807	1.933
H(1:2)				0.813	-0.911

Source: The authors (2019).

### 3.3 Identificating the charcoal origin

The model for classifying species (ANN 1, TABLE 6) was able to correctly predict 88.3% of the specimens of the independent test set and 74.5% of specimens belonging to the training set. Of the erroneous classifications in the test set, only two (2) specimens of the native genus (*Jacaranda*) were confused with *Eucalypt* specimens and only one (1) specimen from plantation (*Eucalyptus*) was classified as *Peroba* (native). Most incorrect predictions were of the genera of native specimens among themselves or *Eucalyptus* specimens among themselves. This type of error within each category is positive for classification purposes, as it is possible to identify illegal native charcoals independent of the tree genus.

Table 6 - ANN classification of charcoal by wooden species (Ev, Ec, R, B, U, A, J, C and P) using the mineral composition of the charcoals produced at temperatures from 300 to 700°C.

Observed	Predicted by ANN									Correct classifications (%)	
	EV	EC	R	B	U	A	J	C	P		
Training set											
EV	12	5									70.6
EC	3	13						1			76.5
R			5								100.0
B				5							100.0
U					6						100.0
A						11					100.0
J							10			1	90.9
C								11			100.0
P									1	10	90.9
Overall Percent (%)	16.0	19.1	5.3	5.3	6.4	11.7	11.7	12.8	11.7		88.3
Test set											
EV	5	2								1	62.5
EC	1	7									87.5
R			3								100.0
B				3							100.0
U					2						100.0
A						2	1	2	1		33.3
J	1	1					4				66.7
C						1		3	1		60.0
P										6	100.0
Overall Percent (%)	14.9	21.3	6.4	6.4	4.3	6.4	10.6	10.6	19.1		74.5

EV: *Eucalyptus*; EC: *Eucalyptus*; R: *Peltogyne* sp.; B: *Gochnatia* sp.; U: *Dipteryx* sp.; A: *Apuleia* sp.; J: *Jacaranda* sp.; P: *Aspidosperma* sp.; C: *Cedrela* sp.

Source: The authors (2019).

The model to classify the origin (native or Eucalypt) of charcoal (ANN 2, TABLE 7) was able to estimate the classes correctly with 97.9% success in the test set. Only one native specimen was misclassified as *Eucalyptus* and the entire remaining set was correctly predicted. This finding indicates that the use of artificial neural networks can be an efficient tool classifying charcoal samplings based on the proportion of mineral elements as input data. In addition to the high percentage of correct classifications, the only mistake that occurred should not lead to an accusation of false fraud, which would be serious if the mistake is to classify *Eucalyptus* charcoal (legal) as native charcoal (mostly illegal).

Table 7 - ANN classification of charcoal by source (Eucalypt, E or Native, N) using the mineral composition of the charcoals produced at temperatures from 300 to 700°C

Sample	Observed	Predicted by NIR		Correct classifications (%)
		E	N	
Training	E	33	1	97.1
	N	0	60	100
	Overall Percent			98.9
Testing	E	16	0	100
	N	1	30	96.8
	Overall Percent			97.9

E: *Eucalyptus*; N: native.

Source: The authors (2019).

Artificial neural networks have proven to be a powerful machine learning tool for function approximation and pattern recognition. ANN has been applied as a modeling tool to overcome various challenges in a number of timber forestry sectors. Some studies have developed ANN models to estimate the wood density (LEITE et al., 2016; DEMERTZIS et al., 2017), wood stiffness (GARCÍA-IRUELA et al., 2016), wood strength (ZANUNCIO et al., 2017), to assess the surface quality of wood (HAZIR; KOC, 2018) and to predict the moisture content of wood during drying (CHAI et al., 2018; ZANUNCIO et al., 2016).

In regard to the application of ANN approach in classifications, most studies have shown promising findings. For instance, Cui et al. (2019) have used laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with ANN to classify four wooden species and reported a rate of correct classification of specimens of 100% in test set using a model with multilayer perceptron network and Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno iterative algorithm. Nisgoski et al. (2017) have compared an ANN and SIMCA classifications to identify some Brazilian wood species based on near infrared spectra. Their neural network resulted in no misidentification for a  $\pm 2\%$  margin using a spectral range of 10,000 to 4,000  $\text{cm}^{-1}$  while SIMCA produced over 60% misidentification using the raw spectra. Esteban et al. (2017) have developed ANNs to differentiate wood from *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra* and their network achieved 90.4% accuracy for the training set and 81.2% for the validation in test set. Wenshu et al. (2015) have studied the detection of defects in wood board based on ANN with an identification rate of 86.67% of success. Castellani and Rowlands (2009) have built an evolutionary artificial neural networks for classifying wood veneers from statistical characteristics of wood sub-images. Experimental evidence from this study showed that their algorithm builds highly compact multilayer perceptron structures capable of accurate and robust learning.

The studies reported above show that artificial neural networks are robust techniques capable of analyzing complex data. To our knowledge, no study has applied neural networks for charcoal classifications, especially to evaluate the mineral composition of charcoal.

The data used as input variables in ANN for evaluating wood can be physical and mechanical characteristics (NASIR et al., 2018), heat treatment temperature (VAN NGUYEN et al., 2018; ZANUNCIO et al., 2017), tree age (LEITE et al., 2016), wood species (VAN NGUYEN et al., 2018), basic density (ZANUNCIO et al., 2016), basal area (in  $\text{m}^2$  / ha), annual average increment (in  $\text{m}^3$ / ha / year), total height and diameter at 1.3 m from the ground (LEITE et al., 2016). This study is pioneering in using mineral elements contained in charcoals as predictive variable in ANN modeling.

### **3.4 Limitations of this study**

The rapid identification of charcoal origin can be carried out through the artificial neural networks developed on this exploratory study. The approach used in this study shows that it is possible to create an automated process to determine the legality of the charcoal load and then reduce fraudulent trade of charcoal. However, robust models may be further developed taking into account more wooden species and pyrolysis process conditions. Complementary studies are necessary to build a robust data of mineral composition of charcoal, including samples of several wooden species, regions, pyrolysis kilns, temperatures, dimensions, moisture, etc.

## **4 CONCLUDING REMARKS**

The findings reported in this study show the great potential for the use of artificial neural networks as systems to identify the charcoal origin when traditional qualitative or quantitative methods cannot be used.

Classification of charcoal specimens by origin (native or *Eucalyptus*) by ANN 1 reached 97.9% of correct classification in validations from independent test set while the ANN 2 correctly predicted 74.5% of charcoal specimens by wooden species in test set.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Wood Science and Technology Graduation Program (PPGCTM) and Soil Science Graduation Program (PPGCS) of the Universidade Federal de Lavras (Brazil). Special thanks to CIRAD (Montpellier, France) and UCCS of Université de Lille for analysis and ideas. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Finance Code 001, by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq: grants n. 405085/2016-8) and by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

## REFERENCES

- ATTAELMANAN, A. G.; MOUTON, M. Identification of archaeological potsherds excavated at Mleiha using XRF. **Journal of Archaeological Science**, v. 42, n. 1, p. 519-524, 2014.
- BASHEER, I. A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, n. 1, p. 3-31, 2000.
- BOURAOUI, Z. et al. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO<sub>2</sub> gasification reactivity. **Energy**, v. 88, p. 703–710, 2015.
- BRASIL. 2013. Legislação brasileira sobre meio ambiente. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, Série e legislação 105, Caderno 3 - Temas Internacionais, 186 p.
- BREWER et al. Characterization of Biochar from Fast Pyrolysis and Gasification Systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, 2009.
- CASTELLANIA, M.; ROWLANDSB, H. Evolutionary Artificial Neural Network Design and Training for wood veneer classification. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 22, p. 732–741, 2009.
- CHAI, H., et al. Artificial Neural Network Modeling for Predicting Wood Moisture Content in High Frequency Vacuum Drying Process. **Forests**, v. 10, n. 1, p. 16, 2018.
- COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, p. 85–92, 2018.
- CUI, X. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of wood species integrated with artificial neural network (ANN). **Applied Physics B**, v. 125, n. 4, 2019.
- DAVRIEUX, F. et al. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, Apr. 2010.

DEMERTZIS, K. et al. Machine learning use in predicting interior spruce wood density utilizing progeny test information. **Neural Computing and Applications**, v. 28, n. 3, p. 505–519, 2017.

DIAS, A. A. et al. Quantitative evaluation of ante-mortem lead in human remains of the 18th century by triaxial geometry and bench top micro X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 12, p. 2488-2495, 2015.

ESTEBAN, L. G et al. Application of artificial neural networks as a predictive method to differentiate the wood of *Pinus sylvestris* L. and *Pinus nigra* Arn subsp. *salzmannii* (Dunal) Franco. **Wood Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1249–1258, 2017.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – **FAOSTAT**, 2018. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?fbclid=IwAR1gUfu0vo4mPZDzxUTkxUu092Aq1-Shp1DEpMPtdFAZ3JQXS0aVvlk0N5c#data/FO/visualize>>. Acessado em: 04/10/2019.

FREITAS, D. S., et al. How does Ni fertilization affect a responsive soybean genotype? A dose study. **Plant and Soil**, v. 441, p. 567–586, 2019.

GALINA, V. P. et al. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 160, p. 375-380, 2016.

GARCÍA-IRUELA, A. et al. Comparison of modelling using regression techniques and an artificial neural network for obtaining the static modulus of elasticity of *Pinus radiata* D. Don. timber by ultrasound. **Composites Part B: Engineering**, v. 96, p. 112–118, 2016.

GONÇALVES, T. A. P. et al. A contribution to the identification of charcoal origin in Brazil III: Microscopic identification of 10 Cerrado species. **Australian Journal of Botany**, v. 66, n. 3, p. 255-264, 2018.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e prática**. Porto Alegre: Bookman. 2001. 900p.

HAZIR, E.; KOC, K. H. A modeling study to evaluate the quality of wood surface. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 20, n. 4, p. 691-702, 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2017**. 80 p., 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Rio de Janeiro: IBGE, v. 31, 54p., 2016

JESUS, M. S. et al. Macro ATG Kiln: gaseous flow study in the pyrolysis process of *Eucalyptus* Brazilian. **Journal of Wood Science**, v. 6, p. 269–274, 2015.

KIM et al. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 50, p. 188-195, 2013.

LEITE, H. G. et al. Redes Neurais Artificiais para a estimação da densidade básica da madeira Artificial neural networks for basic wood density estimation. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 109, p. 149-154, 2016.

MARUYAMA, T. M. et al. Automatic classification of native wood charcoal. **Ecological Informatics**, v. 46, p. 1-7, 2018.

MUTHUKALUM, U. A. S. L.; GUNATHILAKE, C. A.; KALPAGE, C. S. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Through Minerals. **Lecture Notes in Civil Engineering**, v. 44, p. 615-632, 2020.

NASIR, V. Classification of thermally treated wood using machine learning techniques. **Wood Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 275-288, 2018.

NISGOSKI, S. et al. Anatomical and energy characteristics of charcoal made from five species. **Acta Amazonica**, v. 44, n. 3, p. 367-372, 2014.

NISGOSKI, S.; OLIVEIRA, A. A.; MUÑIZ, G. I. B. Artificial neural network and SIMCA classification in some wood discrimination based on near-infrared spectra. **Wood Science Technology**, v. 51, n. 4, p. 929-942, 2017.

PELEGRINO, M. H. P. et al. Synthesis of proximal sensing, terrain analysis, and parent material information for available micronutrient prediction in tropical soils. **Precision Agric**, v. 20, p. 746, 2019.

PENIDO, E. S. et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 326-333, 2019.

RAMALHO, et al. 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.

SILVA, A. L. M. et al. Elemental mapping in a contemporary miniature by full-field X-ray fluorescence imaging with gaseous detector vs. scanning X-ray fluorescence imaging with polycapillary optics. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 129, p. 1-7, 2017.

StANGE, R. et al. Wood and charcoal anatomy of four myrtaceae species. **Cerne**, v. 24, n. 3, p. 190-200, 2018

SUVOROVA, D; KHUDONOGOVA, E.; REVENKO, A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition. **X-ray spectrometry**, v. 46, n. 3, p. 200-208, 2017.

SZCZEPANIK, B. et al. (2015) The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1084, p. 16-22, 2015.

VAN NGUYEN, T. H. et al. Using Artificial Neural Networks (ANN) for Modeling Predicting Hardness Change of Wood during Heat Treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 394, n. 3, p. 032044, 2018.

WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in portable X-ray fluorescence (pXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy*, v. 128, p. 1-45, 2014.

WENSHU, L.; LIJUN, S.; JINZHUO, W. Study on Wood Board Defect Detection Based on Artificial Neural Network. **The Open Automation and Control Systems Journal**, v. 7, p. 290-295, 2015.

WOBRAUSCHEK, P. Total reflection x-ray fluorescence analysis - a review. **X-Ray Spectrometry**, v. 36, 5, p. 289-300, 2007.

ZANUNCIO, A. J. V. et al. Artificial neural networks as a new tool for assessing and monitoring wood moisture content. **Revista Árvore**, v. 40, n. 3, p. 543-549, 2016.

ZANUNCIO, A. J. V., et al. Prediction of the physical, mechanical and colorimetric properties of *Eucalyptus grandis* heat-treated wood using artificial neural networks. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*, v. 45, n. 113, p. 109-118, 2017.