



**MICHAEL DOUGLAS ROQUE LIMA**

**CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS MADEIREIROS DA  
AMAZÔNIA E CARVÕES DERIVADOS POR  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG**

**2022**

**MICHAEL DOUGLAS ROQUE LIMA**

**CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS MADEIREIROS DA  
AMAZÔNIA E CARVÕES DERIVADOS POR  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

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 a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein - UFLA

Orientador

Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio - UFRA

Dra. Fernanda Maria Guedes Ramalho - UFLA

Coorientadores

**LAVRAS – MG**

**2022**

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

Lima, Michael Douglas Roque.

Classificação de resíduos madeiros da Amazônia e carvões deriva  
dos póres por espectroscopia infravermelha próxima / Michael Douglas  
Roque Lima. - 2022.

155 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Thiago de Paula Protásio, Fernanda Maria  
Guedes Ramalho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Biomassa residual. 2. Qualidade do carvão. 3. Temperatura  
de carbonização. I. Hein, Paulo Ricardo Gherardi. II. Protásio,  
Thiago de Paula. III. Ramalho, Fernanda Maria Guedes. IV. Título.

O conteúdo desta obra é de responsabilidade do(a) autor(a) e de seu orientador(a).

**MICHAEL DOUGLAS ROQUE LIMA**

**CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS MADEIREIROS DA AMAZÔNIA E CARVÕES  
DERIVADOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**CLASSIFICATION OF WOOD WASTES FROM THE AMAZONIA AND  
CHARCOALS DERIVED BY NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY (NIR)**

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 a obtenção do título de Doutor.

APROVADO em 31 de maio de 2022.

Dr. Thiago de Paula Protásio / UFRA

Dra. Lina Bufalino / UFRA

Dr. Ananias Francisco Dias Júnior / UFES

Dra. Marina Donária Chaves Arantes / UFSJ

Dr. Allan Motta Couto / UEMS

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



---

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein  
Orientador

Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio - UFRA

Dra. Fernanda Maria Guedes Ramalho - UFLA

Coorientadores

**LAVRAS – MG**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e pelas condições físicas e psicológicas para a continuidade da minha carreira acadêmica.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM), pela oportunidade de cursar o doutorado e pela infraestrutura disponibilizada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Banco da Amazônia pelo apoio financeiro.

Ao Grupo Keilla pela excelente infraestrutura disponibilizada para implantação do experimento e coleta de dados.

À Xiloteca do Laboratório de Botânica da Embrapa Amazônia Oriental pelas identificações das espécies tropicais.

Ao meu orientador, Prof. Paulo Ricardo Gherardi Hein, pelas valiosas orientações, incentivos e estratégias para a definição das etapas da tese e abordagens dos artigos derivados. Agradeço ainda os excelentes conselhos e ajudas que prestou desde o início do curso. Serei sempre grato!

Aos meus valiosos coorientadores, Prof. Thiago de Paula Protásio e Dra. Fernanda Maria Guedes Ramalho, pelas ricas orientações e contribuições nos artigos oriundos da tese. Vocês foram essenciais no andamento da pesquisa.

Ao Prof. Paulo Fernando Trugilho, por abrir as portas do Laboratório Multiusuário de Biomateriais e Energia de Biomassa e disponibilizar toda a infraestrutura para a realização desse trabalho.

Aos membros das bancas de defesa de projeto, qualificação (Paulo Ricardo Gherardi Hein, Paulo Fernando Trugilho, Lina Bufalino e Ananias Francisco Dias Júnior) e tese (Thiago de Paula Protásio, Lina Bufalino, Ananias Francisco Dias Júnior, Marina Donária Chaves Arantes e Allan Motta Couto) pelas contribuições valiosas. Os questionamentos foram essenciais na construção da minha tese.

Aos alunos de Engenharia Florestal da Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA – Parauapebas, Pará) Evelyn Patrício, Eidy da Silva, Eliana Martins, Romel Dias e

Elvis Santos, que contribuíram nas coletas de dados em campo e análises laboratoriais.

Aos professores do PPGCTM que contribuíram imensuravelmente na minha formação.

À minha esposa, Rebech Ferraz de Souza Roque, pelo carinho e motivação que me fez persistir até o final do curso de doutorado. São muitas memórias, mas recordo que no período de pandemia quando precisei estar em laboratório, você além de me apoiar, esteve comigo me ajudando em algumas análises. Sou muito grato a você por tudo!

Aos meus pais, Marly Roque Lima e Carlito Costa Lima, pelas ações e palavras de apoio, não somente durante o doutorado, mas durante toda a minha vida!

Aos meus irmãos, Pedro Henrique Roque Lima e Mayara Cristina Roque Barros, por me incentivarem e acreditarem no meu potencial. Depositaram em mim muito apoio e isso me deixou ainda mais confiante na colheita de toda essa trajetória de muita dedicação.

E, por fim, minha gratidão a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram positivamente na minha formação profissional.

*“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu. Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou; Tempo de matar, e tempo de curar; tempo de derrubar, e tempo de edificar; Tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de dançar; Tempo de espalhar pedras, e tempo de ajuntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar; Tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de lançar fora; Tempo de rasgar, e tempo de coser; tempo de estar calado, e tempo de falar; Tempo de amar, e tempo de odiar; tempo de guerra, e tempo de paz.”*

*(Bíblia Sagrada, Livro de Eclesiastes 3:1-8)*

## RESUMO GERAL

Soluções para discriminar e classificar resíduos madeireiros e carvões da Amazônia de forma rápida e confiável são necessárias para otimizar o uso dos recursos naturais. Assim, este estudo objetivou principalmente desenvolver uma metodologia de identificação e classificação de madeiras e carvões vegetais de espécies nativas produzidos em fornos de alvenaria e em escala laboratório com base na utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Para isso, foram utilizados resíduos madeireiros de doze espécies exploradas em um plano de manejo florestal certificado na cidade de Paragominas, Pará. Discos com espessura de 20 cm foram utilizados para as determinações das propriedades da madeira, como a umidade e densidade básica, carbonizações em escala de laboratório em quatro diferentes temperaturas finais (400, 500, 600 e 700°C) e identificação pela xiloteca. Discos de 30 cm de espessura foram carbonizados na unidade produtora de carvão vegetal onde os resíduos foram amostrados. Os carvões produzidos em escala laboratorial e em fornos de alvenaria foram submetidos às leituras no NIR. A análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foram utilizadas para identificar madeiras nativas e carvões vegetais produzidos em fornos de alvenaria com base na assinatura espectral no NIR. Além disso, as madeiras residuais foram classificadas por meio de dados espectrais quanto a classes de densidade básica. A presente tese foi dividida em quatro capítulos. O primeiro descreve a densidade básica e umidade das madeiras residuais de 12 espécies tropicais, bem como a acurácia de modelos multivariados na classificação desses resíduos quanto a densidade básica por meio de suas assinaturas espectrais. O segundo apresenta o potencial do NIR em identificar rapidamente resíduos madeireiros de espécies tropicais da Amazônia. O terceiro investigou os efeitos da temperatura final de carbonização e a qualidade das espécies na eficiência de carbonização e na densidade relativa aparente de carvões derivados de resíduos heterogêneos da Amazônia. O último capítulo contém dados de qualidade de carvões de madeiras residuais produzidos em fornos de alvenaria e a discriminação dos carvões quanto à origem por meio da assinatura espectral NIR. Os resultados demonstram variações importantes para a densidade básica (0,509 a 0,916 g cm<sup>-3</sup>) e umidade (9,5 a 10,6%, base úmida) das madeiras no momento das leituras espectrais. O modelo PLS-DA ajustado com a primeira derivada dos espectros medidos na face radial das madeiras apresentou 97,9% de acerto na discriminação das espécies (Capítulo 1). O modelo PLS-DA calibrado com espectros da face radial tratados com primeira derivada e validado em um lote independente apresentou 97,9% de acertos na classificação baseada na densidade da madeira (Capítulo 2). Os rendimentos em carvão (RGC) produzidos em laboratório reduziram com o aumento da temperatura final (400 – 700°C), em que a espécie *T. guianensis* (25,6%), *Manilkara* sp. (25,4%) e *D. excelsa* (24,7%) apresentaram as reduções mais significativas no RGC. (Capítulo 3). O número de classificações corretas quanto à origem de amostras de carvão vegetal produzidas em fornos de alvenaria por meio do modelo PLS-DA foi de 70% (Capítulo 4). Portanto, o NIR se mostrou promissor na discriminação e classificação das madeiras residuais do manejo florestal para produção de carvão vegetal. Além disso, o NIR tem potencial para discriminar carvões vegetais de resíduos da Amazônia quanto à origem.

**Palavras-chave:** biomassa residual. distinção de espécies. qualidade do carvão. temperatura de carbonização. NIRS.



## ABSTRACT

Solutions to discriminate and classify logging wastes and amazon charcoals quickly and reliably are necessary to optimize the use of natural resources. Thus, the main goal of this study was to develop a methodology to identify and classify woods and charcoals of native species produced in brick kilns and on a laboratory scale, based on the use of near-infrared spectroscopy (NIR). For this, logging wastes were used, specifically branches, from twelve species logged in a forest management plan certified in the Paragominas town, Pará. Discs with a thickness of 20 cm were used to determine the wood properties (moisture and basic density), carbonization in laboratory-scale at four different final temperatures (400, 500, 600, and 700°C), and identification by the xyloteque. 30 cm thick discs were carbonized in the charcoal production unit where the wastes were sampled. The charcoals produced on a laboratory scale and in brick kilns were submitted to NIR recordings. Principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) were used to identify native woods based on spectral data and classify them into density classes. This thesis has been divided into four chapters to facilitate understanding. The first describes the basic density and moisture content of wood wastes from 12 tropical species, as well as the accuracy of multivariate models in classifying these wastes in terms of basic density through their spectral signatures. The second presents the potential of NIR to quickly identify wood wastes of tropical species from Amazonia. The third investigated the effects of the final carbonization temperature and the quality of the species on the carbonization efficiency and on the apparent relative density of charcoals derived from Amazonian wastes. The last chapter contains data on the quality of charcoal from wood wastes produced in brick kilns and the discrimination of charcoals in terms of origin by means of the NIR spectral signature. The results show important variations in the basic density (0.509 to 0.916 g cm<sup>-3</sup>) and moisture (9.5 to 10.6%, wet basis) of the woods at the time of the spectral readings. The PLS-DA model adjusted with the first derivative of the spectra measured on the radial surface of the woods showed 97.9% accuracy in the discrimination of species (Chapter 1). The PLS-DA model calibrated with radial surface spectra treated with the first derivative and validated by the independent validation method presented 97.9% correct answers in the classification based on wood density (Chapter 2). The yields of charcoal (GYC) produced in the laboratory decreased with the increase of the final temperature (400 – 700°C), in which the species *T. guianensis* (25.6%), *Manilkara* sp. (25.4%), and *D. excelsa* (24.7%) showed the most significant reductions in GYC (Chapter 3). The number of correct classifications regarding the origin of charcoal samples produced in brick kilns using the PLS-DA model reached about 70% (Chapter 4). Therefore, the NIR proved to be promising in the discrimination and classification of wood wastes from forest management for charcoal production. In addition, the NIR has the potential to discriminate charcoal from Amazonian waste in terms of origin.

**Keywords:** waste biomass. species distinction. charcoal quality. carbonization temperature. NIRS.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE.....</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Potencial dos resíduos do manejo florestal sustentável para produção de carvão vegetal .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Identificação e classificação do carvão vegetal de espécies florestais .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Modelagem das propriedades do carvão vegetal com dados espectrais.....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>ESTRATÉGIA METODOLÓGICA DA PESQUISA.....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS DA TESE.....</b>	<b>26</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>27</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS .....</b>	<b>33</b>
	<b>ARTIGO 1 – NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY EFFICIENCY IN CLASSIFYING AMAZONIAN WOOD WASTES FOR BIOENERGY GENERATION.....</b>	<b>33</b>
	<b>ARTIGO 2 – CLASSIFYING WASTE WOOD FROM AMAZONIAN SPECIES BY NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS) TO IMPROVE CHARCOAL PRODUCTION .....</b>	<b>63</b>
	<b>ARTIGO 3 – CLARIFYING THE CARBONIZATION TEMPERATURE EFFECTS ON THE PRODUCTION AND APPARENT DENSITY OF CHARCOAL DERIVED FROM AMAZONIA WOOD WASTES.....</b>	<b>96</b>
	<b>ARTIGO 4 – QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA PRODUZIDOS EM FORNOS DE ALVENARIA POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....</b>	<b>123</b>

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal no Brasil é um importante insumo energético utilizado em operações siderúrgicas como agente redutor do minério de ferro (COUTO et al., 2015). O país se destaca como maior produtor de carvão vegetal no mundo (FAO, 2017), especialmente por concentrar em seu território grandes polos siderúrgicos, como o de Minas Gerais e o da Região do Carajás, que juntos produziram mais de 87% do ferro gusa nacional, no ano de 2019 (SINDIFER, 2020). O Brasil utiliza duas principais fontes de matérias primas na produção de carvão vegetal, as florestas energéticas com espécies do gênero *Eucalyptus* (IBÁ, 2019) e madeiras nativas, especialmente resíduos de planos de manejo florestal sustentável (PMFS) (LIMA et al., 2020a) e da industrialização de toras (MORAIS et al., 2021; MOULIN et al., 2017).

Em Planos de Manejo Florestal Sustentável (PMFS) são gerados quantitativos substanciais de resíduos madeireiros heterogêneos provenientes de diversas espécies nativas exploradas (LIMA et al., 2020a). Esses resíduos podem ser reaproveitados para produzir carvão vegetal siderúrgico (PARÁ, 2015), contudo essa diversidade é um grande desafio para o controle da qualidade do carvão vegetal e para a fiscalização nas estradas. A produção de carvão vegetal a partir desses resíduos heterogêneos apresenta baixa eficiência energética dos fornos de alvenaria e carvões com propriedades variáveis, afetando negativamente o desempenho desse insumo nos altos fornos siderúrgicos. Propostas de segregação dessa biomassa em grupos com propriedades tecnológicas similares já foram apresentadas no estudo de Lima et al. (2020a). No entanto, a segregação precisa ser fundamentada na correta identificação das espécies no pátio de estocagem, que na prática é realizada com base nos nomes vulgares.

A identificação das madeiras residuais de forma rápida e confiável em uma unidade produtora de carvão vegetal pode auxiliar na adequada classificação das madeiras visando à melhoria do controle da carbonização e os rendimentos do processo. Por isso, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) pode ser uma ferramenta importante para avaliação rápida e precisa tanto das madeiras em pátios de estocagem, quanto das cargas de

carvão vegetal visando à definição de blendas com propriedades específicas para atender às demandas das siderúrgicas e metalúrgicas que produzem silício metálico. Estudos prévios já demonstraram o potencial do NIR para discriminar espécies (MUÑIZ et al., 2013) e a temperatura final de carbonização (RAMALHO et al., 2017) com base na leitura espectral de carvões vegetais produzidos em laboratório. Contudo, há necessidade de estudar carvões produzidos em fornos de alvenaria, bem como prever a temperatura de carbonização, em que o controle do processo é empírico.

Devido ao potencial de discriminação de madeiras nativas da Amazônia (SOARES et al., 2017; LANG et al., 2017), o NIR pode contribuir para a redução do emprego de madeiras nativas proibidas de corte na produção de carvão vegetal. Nesse sentido, pode auxiliar os agentes de fiscalização na identificação de madeiras nativas exploradas ilegalmente na Amazônia Brasileira, seja nos pátios de estocagem de resíduos ou nas rodovias federais por meio da análise de cargas de carvão vegetal. Assim, ferramentas alternativas e confiáveis que possibilitem aos órgãos ambientais de fiscalização distinguir o carvão vegetal das espécies florestais nativas da Amazônia são necessárias.

Essa tese foi elaborada com dados obtidos em uma unidade de produção de carvão vegetal (UPC) que utiliza como matéria prima resíduos madeireiros provenientes de diversas espécies tropicais exploradas em regime de PMFS certificado na Fazenda Rio Capim, município de Paragominas, Estado do Pará. A área florestal dessa fazenda corresponde a 209.130,54 hectares. Estima-se que esse PMFS gera em torno de 100 mil toneladas de resíduos anualmente. Os principais tipos de resíduos utilizados na produção de carvão vegetal são galhos, restos de troncos e sapopemas, que normalmente são estocados durante um ano no interior da floresta após a exploração. Os resíduos são retirados da floresta com Skidder (tratores florestais articulados que realizam o arraste das árvores), pá carregadeira e caminhão, armazenados no pátio de estocagem de resíduos da UPC e utilizados para produção de carvão vegetal de uso siderúrgico.

Portanto, as seguintes questões e hipóteses nortearam o estudo:

1. Qual a exatidão do NIR na classificação de resíduos madeireiros de espécies tropicais produzidos em PMFS em função da densidade básica? Hipótese: As assinaturas espectrais associadas aos modelos multivariados são capazes de

classificar com precisão os resíduos madeireiros de acordo com a densidade básica, sem depender da experiência prática dos operadores de pátio.

2. Quão precisos são os modelos multivariados calibrados com dados espectrais obtidos na região do NIR para discriminar resíduos madeireiros de diferentes espécies tropicais produzidos em PMFS? Hipótese: Como as espécies tropicais são naturalmente distintas, o NIR provavelmente é sensível às diferenças em suas propriedades tecnológicas e pode distinguir resíduos madeireiros para produção de carvão vegetal e uso eficiente de recursos naturais.
3. Quais os efeitos da temperatura final de carbonização e espécie na eficiência de carbonização e densidade aparente de carvões vegetais produzidos a partir de resíduos madeireiros da Amazônia? Hipótese: A carbonização de madeiras de baixa densidade em altas temperaturas resulta em maior consumo específico de matéria-prima e melhorias nas propriedades físicas do carvão vegetal.
4. Qual a exatidão do NIR em classificar carvões vegetais de resíduos da Amazônia quanto à espécie? Hipótese: Devido o NIR ser promissor na classificação de carvões produzidos em laboratório, essa técnica pode identificar a origem de carvões produzidos em fornos de alvenaria com exatidão significativa (>70%).

Os seguintes objetivos foram construídos e propostos:

1. Testar o NIR como ferramenta para classificar madeiras de espécies folhosas da Amazônia de acordo com as classes de densidade básica com base na assinatura espectral, visando fins bioenergéticos.
2. Desenvolver modelos multivariados para identificar rapidamente as madeiras residuais de 12 espécies nativas com base em suas assinaturas espectrais no NIR para melhorar o controle de matéria-prima para produção de carvão vegetal.
3. Compreender como a temperatura final de carbonização e a qualidade das espécies afetam a eficiência de carbonização e a densidade relativa aparente de carvões derivados de resíduos heterogêneos da Amazônia.

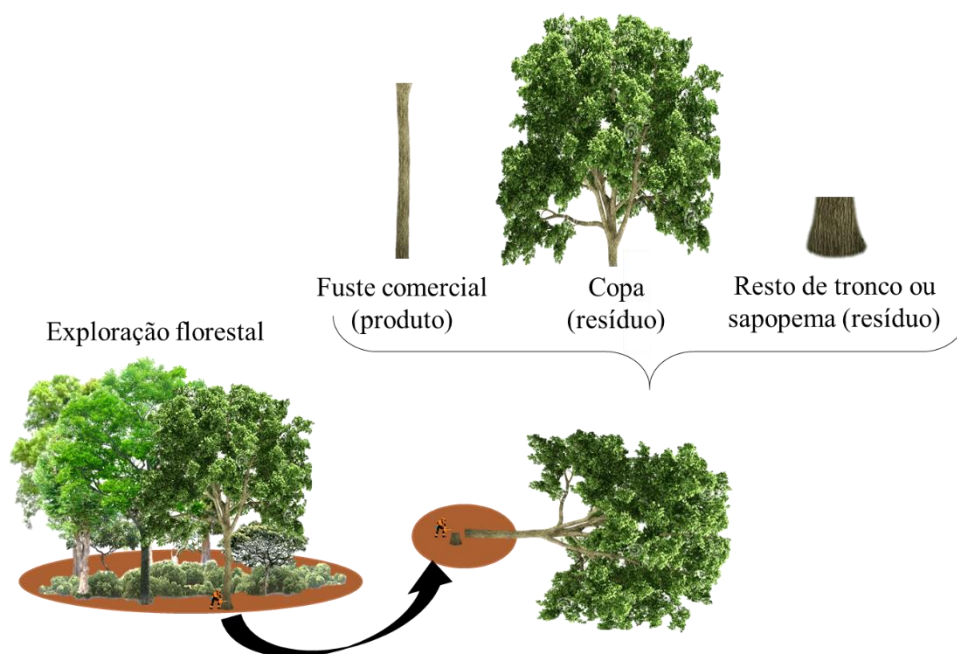
4. Avaliar a qualidade do carvão vegetal de resíduos madeireiros da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria e discriminar os carvões quanto à origem por meio da assinatura espectral no infravermelho próximo.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Potencial dos resíduos do manejo florestal sustentável para produção de carvão vegetal**

O manejo florestal sustentável é uma importante ferramenta legal que permite o uso racional de produtos florestais madeireiros e não madeireiros na Amazônia, regulamentada pelo Código Florestal Brasileiro, Lei Federal nº 12.727/2012 (BRASIL, 2012). A Instrução Normativa nº 05 de 11 de setembro de 2015 regula os planos de manejo florestal sustentável (PMFS) no Estado do Pará (PARÁ, 2015). Esta norma dispõe que em PMFS são autorizados à colheita de até  $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  do volume comercial de árvores com diâmetro à altura do peito (DAP)  $\geq 50$  cm a cada ciclo de corte, que varia de 25 a 35 anos. Essa intensidade de corte está relacionada à produtividade anual das florestas, estimada em  $0,86 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , que permite a resiliência do ecossistema ao longo de cada ciclo. A mesma norma prevê o uso dos resíduos madeireiros do manejo para a produção de madeira e energia. Estima-se que para cada 1 t de madeira colhida em planos de manejo certificados, são gerados até 2,14 t de resíduos madeireiros (NUMAZAWA et al., 2017). Em termos volumétricos, para cada  $1 \text{ m}^3$  de toras obtidos em PMFS são gerados 0,8 t de resíduos (EPE, 2018a). Na prática, os galhos, restos de troncos e sapopemas (Figura 1) são os principais resíduos gerados pelo manejo florestal (FRANCEZ et al., 2007).

Figura 1 - Esquema de geração de resíduos do manejo florestal na Amazônia Brasileira.



Fonte: Do autor (2021)

Normalmente, os resíduos madeireiros permanecem até um ano na área de manejo florestal após a exploração, visando evitar os acidentes (LIMA et al., 2020a). Nesse período, os resíduos estão expostos às chuvas, que elevam consideravelmente a umidade da madeira residual. Posteriormente, os resíduos são retirados da floresta e armazenados nos pátios de estocagem das plantas produtoras de carvão vegetal, onde continuam expostos as chuvas. Além disso, devido à grande variação de espécies exploradas, a heterogeneidade dos resíduos dificulta o controle da secagem em condições naturais. Dessa forma, a biomassa lenhosa é enfiada com umidade muito elevada ( $U_{bu} > 30\%$ ), o que acarreta implicações negativas ao controle do processo, balanço de massa, balanço energético e à qualidade do carvão vegetal produzido. Os resíduos de madeiras nativas tropicais são altamente heterogêneos. No entanto, estes apresentam potencial para produção de carvão vegetal para subsidiar a produção de ferro gusa no Polo Siderúrgico de Carajás, que é o segundo maior polo do Brasil, localizado entre os Estados do Pará e Maranhão.

A utilização dos resíduos como fonte energética tem sido estimulada pela Empresa de Pesquisa Energética, que é uma empresa pública vinculada ao Ministério de Minas e Energia no Brasil. Por meio da Nota Técnica EPE 17/18 (EPE, 2018a) foi constatado que

os resíduos podem ser aproveitados para produção de energia elétrica para atender os sistemas isolados na Amazônia brasileira. Além disso, há possibilidade de aproveitamento dessa biomassa para diversas aplicações energéticas, como carvão vegetal para finalidade industrial e doméstica. Contudo, o grande problema relacionado à utilização desses resíduos para a finalidade energética está na heterogeneidade físico-química e ampla variação das dimensões que dificulta o controle do processo de carbonização e diminui a eficiência dos fornos de alvenaria (NASCIMENTO et al., 2006).

Lima et al. (2020a) estudaram as propriedades físicas, químicas e energéticas dos resíduos de 20 espécies tropicais manejadas na região Norte do Brasil. Os autores destacaram variações importantes para a densidade básica ( $0,525\text{--}0,895\text{ g cm}^{-3}$ ), densidade energética ( $9,4\text{--}16,8\text{ GJ m}^{-3}$ ), cinzas ( $0,3\text{--}2,5\%$  base seca), extrativos totais ( $1,8\text{--}17,9\%$  base seca), carbono elementar ( $49,2\text{--}52,4\%$  base seca), lignina total ( $30,2\text{--}38,1\%$  base seca livre de extrativos), carbono fixo ( $16,5\text{--}22,0\%$  base seca), materiais voláteis ( $76,7\text{--}82,8\%$  base seca) e poder calorífico superior ( $19,1\text{--}20,9\text{ MJ kg}^{-1}$ ). Essas variações demonstram a heterogeneidade das propriedades das madeiras residuais devido ao grande número de espécies de interesse econômico que são exploradas.

Lima et al. (2020b) demonstraram que a intensa variação das propriedades da madeira, promove variação das propriedades do carvão vegetal, como a densidade relativa aparente ( $0,423\text{--}0,620\text{ g cm}^{-3}$ ), poder calorífico superior ( $27,8\text{--}30,7\text{ MJ kg}^{-1}$ ), densidade energética ( $12,3\text{--}18,4\text{ GJ m}^{-3}$ ), carbono fixo ( $67,2\text{--}75,3\%$  base seca) e conteúdo de cinzas ( $0,5\text{--}9,6\%$  base seca). Silva et al. (2020) reportaram que a variabilidade na densidade dos resíduos pode ser uma das grandes responsáveis pela heterogeneidade das propriedades físicas e mecânicas do carvão vegetal produzido na região Amazônica. Assim a classificação dos resíduos em classes de densidade pode reduzir a heterogeneidade das propriedades físicas do carvão vegetal visando ao uso siderúrgico.

Na Amazônia, o sistema mais empregado na produção de carvão vegetal de resíduos adota os fornos de alvenaria do tipo rabo quente (um forno de alvenaria semiesférico feito com mistura de argila e solo arenoso para evitar rachaduras), que é um sistema de carbonização descontínuo e autotérmico. O processo é frequentemente conduzido empiricamente, com base na cor e quantidade de fumaça e tato, em que a temperatura da parede do forno é percebida pelo toque de trabalhadores experientes (OLIVEIRA et al.,



2019). Os problemas relacionados a esse modelo de carbonização são a baixa eficiência de conversão, baixa produtividade por forno, baixa eficiência energética, baixo rendimento (entre 15 e 25%, base úmida), carvão vegetal de qualidade variável (LIN, 2006; PELÁEZ-SAMANIEGO et al., 2008), longo tempo de resfriamento, elevado teor de gases poluentes e difícil recuperação de subprodutos (OLIVEIRA et al., 2013; BUSTOS-VANEGAS et al., 2018).

A literatura não demonstra com clareza a temperatura final de carbonização de resíduos do manejo florestal em fornos do tipo rabo quente. Além disso, as curvas de carbonização não foram desenvolvidas para essa biomassa. Sabe-se que a temperatura influencia diretamente a qualidade e o rendimento do carvão vegetal (SILVA et al., 2018). Um estudo conduzido por Figueiredo et al. (2018) demonstrou que a elevação da temperatura final de carbonização (300 a 600°C) de madeiras de *Pterogyne nitens* culminou no aumento do teor de carbono fixo (67,15–85,80%) e o poder calorífico (7383 – 8150 kcal kg<sup>-1</sup>) do carvão vegetal e reduziu o teor de materiais voláteis (31,45–12,28%) e o rendimento em carvão vegetal (34,44–27,20%). Conhecer a faixa de variação de temperatura alcançada na carbonização de resíduos ajudará no controle da qualidade do carvão e fornecimento de matéria prima com propriedades adequadas ao uso siderúrgico.

Mota Junior et al. (2019) avaliaram o uso de resíduo da copa de *Tachigali chrysophylla* para produção de carvão vegetal na Amazônia visando abastecer o setor siderúrgico. Os autores testaram o efeito de três temperaturas finais de carbonização (300 °C, 400 °C e 500°C) sob as propriedades físicas, mecânicas e energéticas do carvão vegetal dos galhos dessa espécie. Os resultados qualificaram o carvão vegetal produzido na temperatura final de 500°C com densidade aparente (0,391 g cm<sup>-3</sup>), poder calorífico superior (7.784 kcal kg<sup>-1</sup>), rendimento gravimétrico em carvão vegetal (36,26% base seca), módulo de elasticidade (773,50 MPa) e resistência à compressão paralela às fibras (16,56 MPa) adequados a essa finalidade. Os autores concluíram que a utilização de resíduos do manejo para a produção de carvão vegetal pode ser uma alternativa viável e adequada à região amazônica.

De acordo com a Nota Técnica PR 04/18 (EPE, 2018b), as indústrias madeireiras e energéticas no Brasil podem aproveitar os resíduos do manejo florestal. Este documento, que embasou o Plano Nacional de Energia (BRASIL, 2020), estima o potencial energético

dessa biomassa em 32 milhões de tep (tonelada equivalente de petróleo) até 2050. Este estudo está em acordo com o Plano Nacional de Siderurgia (CGEE, 2015) e o “Projeto Siderurgia Sustentável”, ambos sob coordenação técnica do Ministério do Meio Ambiente para desenvolver uma cadeia produtiva de aço sustentável com baixas emissões de gases de efeito estufa. O aproveitamento dos resíduos do manejo para a produção de carvão vegetal corrobora com os objetivos da Política Nacional sobre Mudança do Clima (Lei n ° 12.187, de 29 de dezembro de 2009) (BRASIL, 2009), que foi criada em decorrência dos compromissos assumidos pelo Brasil na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas e Protocolo de Kyoto. O uso de biomassas de fontes renováveis e sustentáveis para fins energéticos é uma estratégia importante para a mitigação de gases de efeito estufa e, portanto, atende ao Artigo 5 da Política Nacional sobre Mudança do Clima.

## **2.2 Identificação e classificação do carvão vegetal de espécies florestais**

A produção de carvão vegetal na Amazônia Brasileira é significativamente subsidiada com madeira de origem legalizada. No entanto, ainda são utilizadas madeiras nativas de fontes não legalizadas nesse processo (SOUZA et al., 2015; CARVALHO et al., 2017). Uma das formas de garantir a sustentabilidade da cadeia produtiva de carvão vegetal é a fiscalização, que é uma ferramenta capaz de diagnosticar a utilização de espécies legalmente autorizadas. O Documento de Origem Florestal (DOF) é o principal objeto de fiscalização dos agentes governamentais, pois é uma licença obrigatória que permite o controle do transporte e armazenamento de produtos e subprodutos florestais de origem nativa, como o carvão vegetal (BRASIL, 2006; IBAMA, 2015). Apesar do controle, fraudes relacionadas à falsificação do DOF são recorrentes; dessa forma, é necessário que os agentes fiscais saibam analisar a carga no momento da abordagem, a fim de evitar possíveis fraudes ao DOF (SOUZA et al., 2015). Técnicas que auxiliam na distinção imediata de espécies por meio da análise do carvão vegetal são fundamentais, pois contribuem para a redução do quantitativo de madeiras nativas extraídas ilegalmente (MUÑIZ et al., 2012).

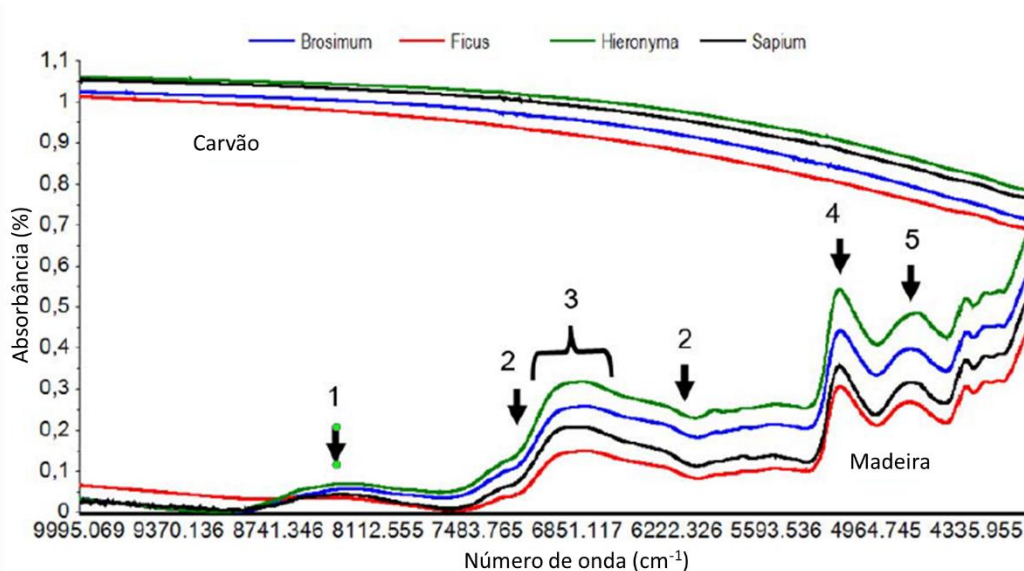
Na literatura, há relatos da eficiência do estudo anatômico do carvão vegetal na identificação de espécies madeireiras (MUÑIZ et al., 2012; NISGOSKI et al., 2012;

CARVALHO et al., 2017; PERDIGÃO et al., 2020; BRAGA JÚNIOR et al., 2021a; BRAGA JÚNIOR et al., 2021b), já que a carbonização não afeta substancialmente as características anatômicas básicas da madeira, auxiliando no controle da comercialização de carvão ilegal na região (SOUZA et al., 2015). Estes autores mencionaram que a visibilidade, arranjo, disposição e principalmente tipos de células é bem evidente após a carbonização, fato que permite a identificação dos táxons em nível de família e gênero. Carvalho et al. (2017) analisando as propriedades anatômicas do carvão vegetal, apontaram a ocorrência de rompimento nas paredes das células parenquimáticas devido a carbonização, o que não alterou a disposição e a possibilidade de utilização das células na discriminação das espécies.

Embora o estudo das propriedades anatômicas do carvão vegetal tenha potencial para discriminar as espécies e auxiliar no controle da produção e comercialização de carvão ilegal, são poucos os pesquisadores especializados em anatomia e os estudos são escassos (DAVRIEUX et al., 2010; CARVALHO et al., 2017; RAMALHO et al., 2017). Uma alternativa viável para a rápida diferenciação de carvões vegetais provenientes de madeiras nativas é a utilização de técnicas não destrutivas, como a espectroscopia no infravermelho próximo. Essa técnica poderá auxiliar o desenvolvimento do setor industrial de ferro gusa localizado no Pará. A técnica NIR examina a interação da radiação eletromagnética com a amostra, permitindo a medição das propriedades físicas e químicas. Durante a análise, a amostra é iluminada com luz infravermelha e cada componente do material reflete um espectro único (MUÑIZ et al., 2013).

Estudos evidenciam a aplicação da NIR na identificação de espécies florestais com base na análise do carvão vegetal (DAVRIEUX et al., 2010; MONTEIRO et al., 2010; MUÑIZ et al., 2013; NISGOSKI et al., 2015). Nisgoski et al. (2015) analisaram dados espectrais com a PCA para a diferenciação de madeira e carvão vegetal de *Brosimum acutifolium*, *Ficus citrifolia*, *Hieronyma laxiflora* e *Sapium glandulosum*. Os autores reportaram que os padrões das assinaturas espectrais desses dois materiais (madeira e carvão) são bem distintos (Figura 2), pois diferentemente da madeira, os espectros do carvão vegetal apresentam a ausência ou pequenos picos de absorção, que é ocasionado pela degradação dos polímeros e macromoléculas que formam a parede celular durante a carbonização.

Figura 2 - Espectros médios de madeira e carvão vegetal de *Brosimum acutifolium*, *Ficus citrifolia*, *Hieronyma laxiflora* e *Sapium glandulosum*



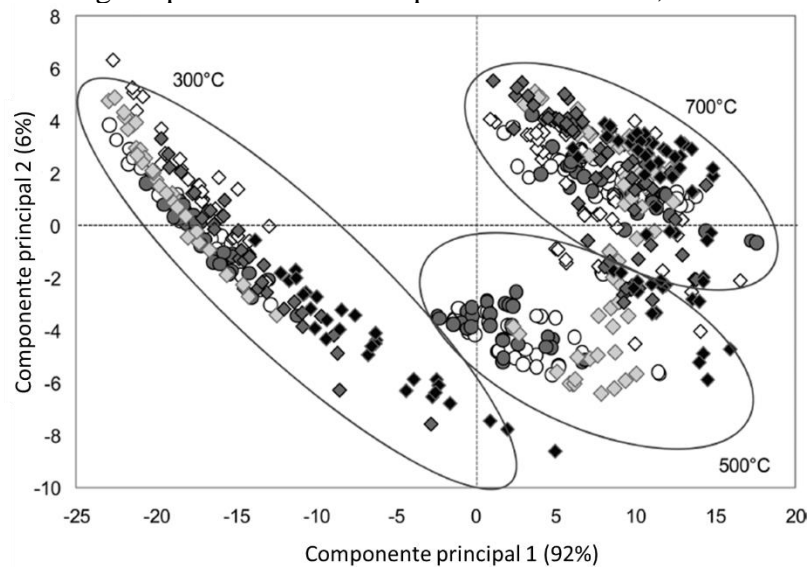
Fonte: Nisgoski et al. (2015).

Com relação à madeira, os autores destacaram que a região próxima ao comprimento de onda  $8370\text{ cm}^{-1}$  (1) está associada ao segundo tom secundário das ligações CH e aos grupos  $\text{CH}_3$ -. Bandas em torno de  $7000\text{ cm}^{-1}$  e  $6287\text{ cm}^{-1}$  (2) estão correlacionadas à região amorfa e cristalina da celulose, respectivamente. O intervalo  $6900 - 6850\text{ cm}^{-1}$  (3) está associado à vibração das ligações C-H dos elementos aromáticos, grupo fenólico da lignina e extrativos. Os números de onda próximos a  $5974\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao anel aromático da lignina; região próxima a  $5800\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo funcional furanose/piranose presente nas hemiceluloses; Bandas em  $5816 - 5814\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a todos os componentes da madeira; Bandas a  $5587\text{ cm}^{-1}$ ,  $5760\text{ cm}^{-1}$  e  $4739\text{ cm}^{-1}$  são associadas à celulose; Bandas em  $5200 - 5050\text{ cm}^{-1}$  referem-se à água (4) e  $4700\text{ cm}^{-1}$  (5) corresponde ao estiramento -OH e às deformações da ligação -CH promovidas pela molécula da água.

Ramalho et al. (2017) distinguiram carvões de espécies nativas (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. e *Apuleia* sp.) e exóticas (clones de *Eucalyptus* sp.) produzidos em três diferentes temperaturas finais ( $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ ) com a utilização do NIR associado a PCA (Figura 3). Os autores demonstraram que o NIR é capaz de

informar a temperatura em que o carvão vegetal foi produzido, o que torna esta técnica promissora para classificar carvão vegetal em termos de qualidade, pois a carbonização em altas temperaturas, normalmente resulta em um biorredutor com elevado teor de carbono fixo (SILVA et al., 2018). Esse estudo demonstrou que não foi possível diferenciar os carvões em nível de espécie, existindo uma lacuna importante a ser estudada quanto à origem do carvão vegetal.

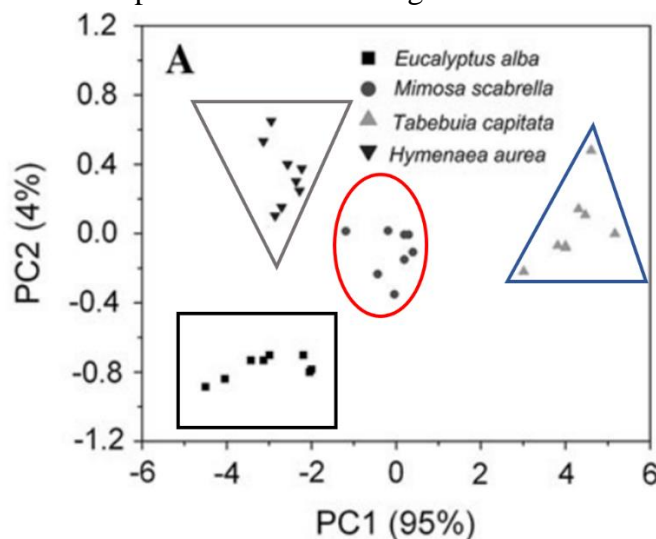
Figura 3 - Análise de componentes principais de dados espectrais do NIR de amostras de carvão vegetal produzidas nas temperaturas de 300°C, 500°C e 700°C.



Fonte: Ramalho et al. (2017)

Por outro lado, Muñiz et al. (2013) discriminaram três espécies nativas (*Mimosa scabrella*, *Tabebuia capitata* e *Hymenaea aurea*) e uma exótica (*Eucalyptus alba*) por meio da PCA em dados espectrais obtidos pelo NIR. Os autores demonstraram que é possível diferenciar carvões produzidos em condições de laboratório (temperatura final de 450°C e taxa de aquecimento de 1,66 C°/min) (Figura 4).

Figura 4 - Discriminação de espécies florestais com base na análise de componentes principais de dados espectrais obtidos na região do infravermelho próximo.



Fonte: Muñiz et al. (2013).

Davrieux et al. (2010), Muñiz et al. (2013) e Nisgoski et al. (2015) usaram o NIR para avaliar carvão vegetal produzido em laboratório (temperatura final = 450°C; taxa de aquecimento = 1,66 °C min<sup>-1</sup>). As características de processo (temperatura e tempo) e matéria prima (tamanho de amostra) são rigorosamente controladas. Por outro lado, discute-se a necessidade de se avaliar o potencial do NIR em discriminar carvões vegetais provenientes de madeiras residuais nativas produzidos em condições práticas de trabalho, ou seja, em fornos de alvenaria com ausência de controle efetivo das variáveis de processo, cuja temperatura final média da carbonização é desconhecida. Trata-se do modelo convencional de carbonização com baixa eficiência de conversão responsável por cerca de 70% do carvão produzido no Brasil, aderido principalmente pelo baixo custo de implantação, operação e manutenção (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019).

Ramalho et al. (2017) reportaram que carvões produzidos em temperaturas elevadas são mais difíceis de serem diferenciados pelo NIR, pois nessas condições ocorre a homogeneização dos constituintes químicos devido à degradação térmica, especialmente do carbono. Trata-se de alterações físico-químicas na estrutura do carbono que forma o carvão vegetal (rearranjo estrutural do carbono). Além disso, ocorre modificação no tamanho e distribuição da porosidade.

Costa et al. (2018) trabalhando com a classificação de carvão vegetal de espécies de *Eucalyptus* produzidos em quatro temperaturas finais de carbonização (400, 500, 600 e 700°C) com a técnica NIR, verificaram que a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) de dados espectrais classificou corretamente 99,4% das amostras de carvão quanto à temperatura final de carbonização, utilizando o método de validação cruzada. Assim, acredita-se que essa técnica é capaz de classificar o carvão vegetal de espécies nativas produzidas em fornos de alvenaria na Amazônia brasileira.

Portanto, o desenvolvimento de metodologias viáveis para diferenciação de espécies com base na análise não destrutiva do carvão vegetal contribui para a redução da derrubada ilegal de madeira nativa e para a sustentabilidade do manejo certificado das florestas naturais na Amazônia. Além disso, auxilia no desenvolvimento do setor siderúrgico, que depende diretamente desse insumo para o processo de produção do ferro gusa.

### **2.3 Modelagem das propriedades do carvão vegetal com dados espectrais**

Embora o NIR apresente potencial para avaliação do carvão vegetal, poucos estudos utilizaram essa técnica para essa finalidade, devido à homogeneização da estrutura química do carvão que ocorre em função do aumento da temperatura final de carbonização. A técnica NIR associada à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) foi utilizada para o desenvolvimento de modelos para predição do carbono fixo, materiais voláteis e rendimento gravimétrico (ANDRADE et al., 2012). Ramalho et al. (2019) estimaram o carbono fixo, materiais voláteis e cinzas do carvão vegetal de *Eucalyptus* com base nos dados espectrais. De igual modo, o poder calorífico superior apresenta potencial de predição, como mostraram Silva et al. (2014) avaliando espécies nativas da Amazônia (*Scleronema micranthum*, *Scleronema* sp., *Ocotea* sp. e *Caryocar villosum*).

Costa et al. (2018) estimaram o rendimento gravimétrico em carvão vegetal e a temperatura final de carbonização de *Eucalyptus* associando a matriz de dados espectrais à técnica PLS-R. Além disso, encontraram fracas correlações entre os valores reais e preditos da densidade relativa aparente do carvão, não sendo possível o ajuste de um modelo para predição dessa propriedade. Assim, não está claro por que a tecnologia NIR não foi capaz de prever a densidade desses materiais carbonáceos.

Portanto, o ajuste de modelos preditivos das propriedades do carvão vegetal com o auxílio da técnica NIR pode ajudar positivamente no monitoramento da qualidade do carvão vegetal de origem nativa que é destinado ao abastecimento das usinas siderúrgicas (ANDRADE et al., 2012).

### **3 ESTRATÉGIA METODOLÓGICA DA PESQUISA**

Para facilitar a compreensão, essa tese foi dividida em quatro capítulos. O primeiro descreve a densidade básica e umidade das madeiras residuais de 12 (doze) espécies tropicais, bem como a acurácia de modelos multivariados na classificação desses resíduos quanto à densidade básica por meio de suas assinaturas espectrais. Esse capítulo foi apresentado nessa ordem dada a necessidade de apresentar uma proposta de classificação de resíduos em grupos visando reduzir a heterogeneidade da matéria prima, baseado na densidade básica, pois em condições operacionais são diversas espécies estocadas no pátio de resíduos. O segundo capítulo apresenta o potencial do NIR em identificar rapidamente resíduos madeireiros de espécies tropicais da Amazônia. O terceiro investigou os efeitos da temperatura final de carbonização e a qualidade das espécies na eficiência de carbonização e na densidade relativa aparente de carvões derivados de resíduos heterogêneos da Amazônia. O último capítulo contém dados de qualidade de carvões de madeiras residuais produzidos em fornos de alvenaria e a discriminação dos carvões quanto à origem por meio da assinatura espectral NIR.

Essa pesquisa foi fundamentada em atividades de campo e laboratório (Figura 5). Em campo, especificamente no pátio de estocagem de resíduos madeireiros da Fazenda Rio Capim em Paragominas – PA, foram coletadas madeiras residuais do manejo florestal sustentável e produzidos os carvões em fornos de alvenaria. Em laboratório, foram produzidos carvões em quatro temperaturas finais de carbonização, ou seja 400, 500, 600 e 700°C e determinadas às propriedades das madeiras e dos carvões. Além disso, foram coletados espectros das madeiras e dos carvões vegetais na região do infravermelho próximo.

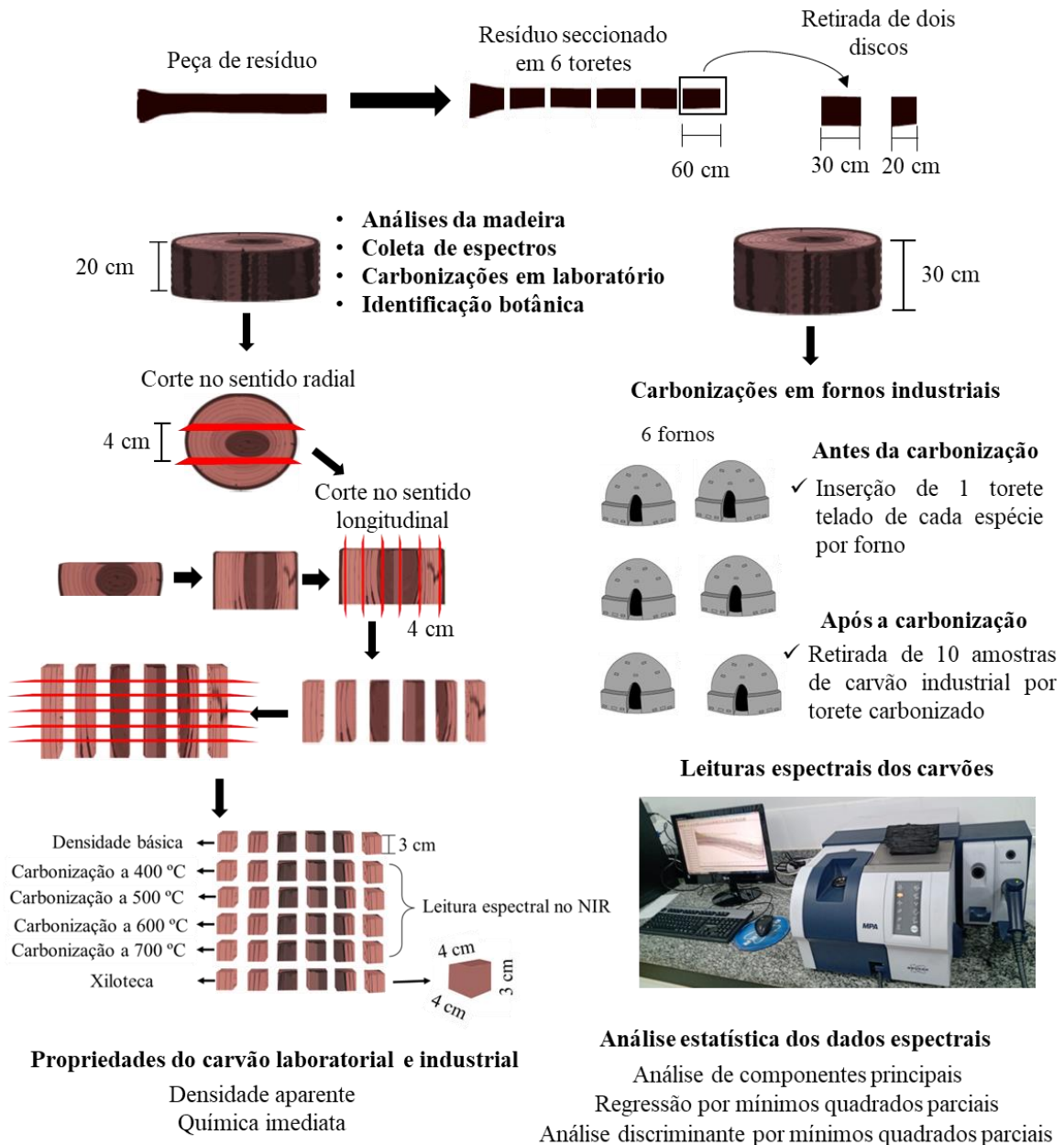


Figura 5 – Fluxograma geral da pesquisa.

- Seleção das espécies na Fazenda Rio Capim



- Retirada de 1 peça de resíduo por espécie



Fonte: Do autor (2021)

#### **4 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Os resultados alcançados com esse estudo permitem reportar que o NIR associado à estatística multivariada é capaz de discriminar resíduos madeireiros do manejo florestal sustentável com relação à espécie. Além disso, é possível classificar as madeiras residuais quanto a densidade básica, por meio de modelos PLS-DA ajustados com dados espectrais. No futuro, a utilização de espectrômetro portátil durante a segregação de madeiras residuais em carvoarias na Amazônia resultará em melhorias substanciais na produção e qualidade de carvão vegetal.

Os modelos alcançaram resultados importantes para a setor produtivo de carvão vegetal na Amazônia. Destaca-se a necessidade de validar os resultados reportados na pesquisa, quanto a classificação das madeiras em classes de densidade pelo NIR pode culminar em carvão de melhor qualidade em condições operacionais.

Carvões produzidos em laboratório apresentaram leve aumento da densidade do carvão e aumento substancial do consumo específico de matéria-prima com o acréscimo da temperatura final de carbonização, de 400°C para 700°C. Dessa forma, deve ser priorizada a carbonização de madeiras residuais em baixas temperaturas (< 500°C) visando a maximização do rendimento gravimétrico em carvão vegetal e a redução do consumo específico.

O NIR apresentou potencial para discriminar carvões vegetais de resíduos madeireiros da Amazônia, produzidos em fornos de alvenaria, quanto à espécie. Os dados de classificação correta alcançaram valor próximo a 70%, o que é importante para o futuro das avaliações de carvão vegetal.

#### **5 PERSPECTIVAS FUTURAS DA TESE**

As abordagens apresentadas na tese constituem importantes passos para a consolidação da produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros da Amazônia, com propriedades mais atrativas para o polo siderúrgico da região do Carajás. No entanto, os estudos precisam avançar de forma a responder os seguintes questionamentos?

- i) Qual a influência da temperatura final de carbonização na precisão de modelos multivariados calibrados com dados espectrais na predição da densidade relativa aparente?
- ii) Qual a exatidão de modelos multivariados em prever a espécie tropical, baseado nos espectros do carvão vegetal produzidos em diferentes temperaturas finais de carbonização?
- iii) Qual faixa de temperatura final de carbonização os fornos de alvenaria podem alcançar?
- iv) É possível prever a espécie com acurácia, por meio de dados espectrais de madeiras residuais com umidades elevadas em campo?
- v) A densidade relativa aparente das madeiras residuais apresenta potencial elevado de predição por meio do NIR?

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, C. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; NAPOLI, A. Near infrared spectroscopy for estimating *Eucalyptus* charcoal properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 20, p. 657-666, 2012.
- BRASIL. **Instrução Normativa N° 112**. DOU N° 162, de 23 de agosto de 2006.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Energia**. Brasília: MME/EPE, 2020.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Lei N° 12.727, de 17 de outubro de 2012**. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa, Diário Oficial da União, Brasil, 2012.
- BUSTOS-VANEGAS, J. D.; MARTINS, M. A.; CARNEIRO, A. C. O.; FREITAS, A. G.; BARBOSA, R. C. Thermal inertia effects of the structural elements in heat losses during the charcoal production in brick kilns. **Fuel**, v. 226, p. 508-515, 2018.
- BRAGA JÚNIOR, M. M.; MATOS, T. S.; ANDRADE, G. M.; SANTOS, L. J.; VIEIRA, A. L. M.; GONÇALVES, T. A. P.; NISGOSKI, S.; MOTTA, J. P.; MELO, L. E. L. Forestry control in the Brazilian Amazon: charcoal anatomy of tree species from protected áreas. **Australian Journal of Botany**, v. 70, n. 1, p. 13-31, 2021.

- BRAGA JÚNIOR, M. M.; SOUZA, F. I. B.; MELO, L. E. L. Forestry control in the Brazilian Amazon II: charcoal anatomy of 21 species. **IAWA Journal**, v. 42, n. 3, p. 299-321, 2021.
- CARVALHO, A. F.; BRAND, M. A.; NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; FRIEDERICH, G.; KUSTER, L. C.; SANTOS, T. S. Anatomia do carvão oriundo de cinco espécies comercializadas no estado de Santa Catarina. **Revista Ciência da Madeira**, v. 8, n. 3, p. 158-167, 2017.
- COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 112, p. 85-92, 2018.
- COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; PROTÁSIO, T. P. Quality of charcoal from *Corymbia* and *Eucalyptus* produced at different final carbonization temperatures. **Scientia Forestalis**, v. 43, p. 817–31, 2015.
- DAVRIEUX, F.; ROUSSET, P. L. A.; PASTORE, T. C. M.; MACEDO, L. A.; QUIRINO, W. F. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1093–1097, 2010.
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Potencial energético de resíduos florestais do manejo sustentável e de resíduos da industrialização da madeira**. Rio de Janeiro: MME/EPE, 2018a.
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050**. Rio de Janeiro: MME/EPE, 2018b.
- CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Modernização da produção de carvão vegetal: subsídios para revisão do Plano Siderúrgia**. Brasília: CGEE, 2015.
- BRASIL. **Lei N° 12187, de 29 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre a Política Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC. Brasil: 2009.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Forestry production and trade**. 2017.
- FRANCEZ, L. M. B.; CARVALHO, J. O. P.; JARDIM, F. C. S. Mudanças ocorridas na composição florística em decorrência da exploração florestal em uma área de floresta de Terra Firme na região de Paragominas, PA. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 2, p. 219-228, 2007.

FIGUEIREDO, M. E. O.; LONGUE JÚNIOR, D.; PEREIRA, A. K. S.; CARNEIRO, A. C. O.; SILVA, C. M. S. Potencial de madeira de *Pterogyne nitens* Tul. (Madeira-nova) para produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 420-431, 2018.

IBÁ – Instituto Brasileiro de Árvores. **Relatório 2019**: ano base 2018. 2019.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Documento de Origem Florestal – DOF**. 2015. Disponível em: <<https://servicos.ibama.gov.br/index.php/licencas/documento-de-origem-florestal-dof>>.

Acesso em 10 de Julho 2020.

LANG, C.; ALMEIDA, D. R. A.; COSTA, F. R. C. Discrimination of taxonomic identity at species, genus and family levels using Fourier Transformed Near-Infrared Spectroscopy (FT-NIR). *Forest Ecology and Management*, v. 406, p. 219–227, 2017.

LIMA, M. D. R.; PATRÍCIO, E. P. S.; BARROS JÚNIOR, U. O.; ASSIS, M. R.; XAVIER, C. N.; BUFALINO, L.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G.; PROTÁSIO, T. P. Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105660, 2020a.

LIMA, M. D. R.; SIMETTI, R.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. O.; BUFALINO, L.; HEIN, P. R. G. Charcoal of logging wastes from sustainable forest management for industrial and domestic uses in the Brazilian Amazonia. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105804, 2020b.

LIN, J-C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 487-495, 2006.

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

MORAIS, W. W. C.; BRITO, J. O.; LANA, A. Q.; DIAS JÚNIOR, A. F.; MORAIS, J. B. F. Investigating waste generated from logging in the Amazon for energy use. **Scientia Forestalis**, v. 49, n. 132, p. e3712, 2021.

MOTA JUNIOR, S. M. O.; FERREIRA, J. S. S.; SOUZA, C. V. V.; CARDOSO JÚNIOR, C. D.; CARDOSO, W. C. B.; ANDRADE, F. W. C.; MOUTINHO, V. H. P. Physical, mechanical and energetic properties of *Tachigali chrysophylla* under different final

carbonization temperatures. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 3, p. 566-573, 2019.

MOULIN, J. C.; NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; TRUGILHO, P. F.; ARANTES, M. D. C. Effect of extractives and carbonization temperature on energy characteristics of wood waste in Amazon Rainforest. **Cerne**, v. 23, p. 209–218, 2017.

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

MUÑIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; SHARDOSIN, F. Z.; FRANÇA, R. F. Anatomia do carvão de espécies florestais. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 471-477, 2012.

NASCIMENTO, S. M.; DUTRA, R. I. J. P.; NUMAZAWA, S. Residue of wood industry: characterization, consequences about environment and alternative. **Holos Environment**, v. 6, p. 08–21, 2006.

NISGOSKI, S.; MUNIZ, G. I. B.; FRANÇA, R. F.; BATISTA, F. R. R. Anatomia do lenho carbonizado de *Copaifera cf. langsdorfii* Desf. e *Dipteryx odorata* (Aubl.) Wild. **Revista Ciência da Madeira**, v. 3, n. 2, 2012.

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

NUMAZAWA, C. T. D.; NUMAZAWA, S.; PACCA, S.; JOHN V.M. Logging residues and CO<sub>2</sub> of Brazilian Amazon timber: two case studies of forest harvesting. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 122, p. 280–285, 2017.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P. Optimization of charcoal production through control of carbonization temperatures. **Revista Árvore**, v. 37, p. 557-566, 2013.

OLIVEIRA, R. S.; SILVA, L. F. F.; ANDRADE, F. W. C.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L. Qualidade do carvão vegetal comercializado no Sudeste Paraense para cocção de alimentos. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 62, p. 1-9, 2019.

PARÁ. Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade. **Instrução Normativa 05, de 10 de setembro de 2015**. Dispõe sobre procedimentos técnicos para elaboração, apresentação, execução e avaliação técnica de Plano de Manejo Florestal Sustentável – PMFS nas florestas. Diário Oficial do Estado, Brasil, 2015.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; CORTEZ, L. B.; ROSILLO-CALLE, F.; MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 1063-1086, 2008.

PERDIGÃO, C. R. V.; BRAGA JÚNIOR, M. M.; GONÇALVES, T. A. P.; ARAUJO, C. S.; MORI, F. A.; BARBOSA, A. C. M. C.; SOUZA, F. I. B.; MOTTA, J. P.; MELO, L. E. L. Forestry control in the Brazilian Amazon I: wood and charcoal anatomy of three endangered species. **IAWA Journal**, v. 41, n. 4, 2020.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. H. G.; ANDRADE, J. M.; NAPOLI, A. Potential of near-infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. **Energy Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1593–1599, 2017.

RAMALHO, F. M. G.; SIMETTI, R.; ARRIEL, T. G.; LOUREIRO, B. A.; HEIN, P. H. G. Influence of particles size on NIR spectroscopic estimations of charcoal properties. **Floresta e Ambiente**, v. 2, n. 1, p. e20180397, 2019.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Charcoal: a discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, p. 104670, 2019.

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

SILVA, L. F. F.; CASTRO, A. R. S.; OLIVEIRA, R. S.; SILVA, S. S.; PAMPLONA, V. M. S.; BARROS, D. S.; NOBRE, J. C.; NUMAZAWA, S. Seleção de espécie, temperatura e tempo de carbonização na produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros da Amazônia. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 40, p. 1-11, 2020.

SILVA, R. C.; MARCHESAN, R.; FONSECA, M. R.; DIAS, A. C. C.; VIANA, L. C. Influência da temperatura final de carbonização nas características do carvão vegetal de espécies tropicais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, p. 1-10, 2018.

SINDIFER – Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. **Anuário estatístico 2020, ano base 2019**: produção de ferro-gusa em Minas Gerais e no Brasil. 2020.

SOARES, L. F.; SILVA, D. C.; BERGO, M. C. J.; CORADIN, V. T. R.; BRAGA, J. W. B.; PASTORE, T. C. M. Evaluation of a NIR handheld device and PLS-DA for discrimination of six similar Amazonian wood species. *Química Nova*, v. 40, p. 418–426, 2017.

SOUZA, M. J. C.; SILVA, K. S.; PERDIGÃO, C. R. V.; SILVA, G. R.; MELO, L. E. L. Anatomia do lenho carbonizado de espécies madeireiras comercializadas na Amazônia. *Boletim Técnico*, n. 8, **Fundação Casa da Cultura de Marabá**, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.



## **SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**

### **ARTIGO 1 – NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY EFFICIENCY IN CLASSIFYING AMAZONIAN WOOD WASTES FOR BIOENERGY GENERATION**

Artigo submetido à revista Biomass and Bioenergy

## **Near-infrared spectroscopy efficiency in classifying Amazonian wood wastes for bioenergy generation**

Michael Douglas Roque Lima<sup>1\*</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>1</sup>, Lina Bufalino<sup>2</sup>, Ananias Francisco Dias Júnior<sup>3</sup>, Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>1</sup>, Thiago de Paula Protásio<sup>4</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Lavras – UFLA, Department of Forest Science, Lavras, Zip code 37200-900, Minas Gerais, Brazil

<sup>2</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Agrarian Science Institute, Belém, Zip code 66077-901, Pará, Brazil

<sup>3</sup>Federal University of Espírito Santo – UFES, Wood and Forestry Science Department, Jerônimo Monteiro, Zip code 29550-000, Espírito Santo, Brazil

<sup>4</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Parauapebas, Zip code 68515-000, Pará, Brazil

**Abstract:** Finding methods to classify heterogeneous logging wastes from sustainable forest management in Brazilian Amazonia is essential to increase the production and quality of charcoal. This study proposes a potential method to classify logging wastes of twelve Amazon hardwoods based on near-infrared (NIR) spectroscopy. The traits evaluated were basic density (BAD) and moisture content based on the wet basis (MCwb). The spectral signatures obtained on the radial and transverse surfaces of the wood samples were submitted to principal component analysis (PCA) and partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA). Spectral data measured on the radial surface of the wood yielded clearer clusters in the PCA score graph, considering the five BAD classes (very low, low, medium, high, and very high). The most promising PLS-DA model for wood classification based on BAD class was calibrated with the radial surface spectra treated with the 1st derivative and validated in an independent lot with 97.9% correct classifications. A few incorrect classifications of low-density wood occurred. Still, NIR spectroscopy combined with multivariate statistics proved to be a reliable and fast tool in distinguishing wood from branches of native Amazonian species concerning BAD. It will allow more rationality and sustainability in using these natural resources for bioenergy purposes.

**Keywords:** Basic density. Charcoal. Clusters. Chemometric method. NIRS.

## 1 Introduction

Logging wastes from sustainable forest management plans (SFMPs) are promising to produce charcoal and firewood through direct combustion in the north of Brazil. The laws in force in the country support the use of this biomass for energy purposes (Brazil 2012; Pará 2015) because it contributes to the sustainability of forest management practiced in the Neotropical Amazonia and the diversification of the national energy matrix, making it more sustainable. The greatest challenge in using logging wastes is their heterogeneity since they comprise branches, trunks' remains, and roots of several logged forest species (Lima et al. 2020a). The highly variable logging wastes provide charcoal of variable quality, hindering its performance in blast furnaces in the Brazilian Amazonia region (Lima et al. 2020b).

Initiatives for separating the residual biomass of SFMPs into groups with similar technological properties have already been reported (Lima et al. 2020b, a, 2021; Pereira et al. 2020). This segregation must be based on the correct classification of the species in the storage yard and considering the wood properties, such as the basic density (BAD). Denser wood wastes yield charcoal with higher bulk densities (BUD) and greater charcoal production (Lima et al. 2020b). However, these methods require prior knowledge about wood species' identification, which often is gained empirically and subjectively depending on the experience and skills of the yard operators.

Near-infrared spectroscopy (NIR) is an analytical technique that can rapidly estimate wood density (Hein et al. 2009, Arriel et al. 2019, Nascimento et al. 2021) and distinguish the wood from native forests (Pace et al. 2019, Ramalho et al. 2017). Despite the scarcity of complex studies involving hardwoods from the Amazon region, evidence indicates that NIR technology could be a valuable tool for their rapid and reliable technological characterization that could be useful in SFMPs. Here, we propose the expansion of the spectral database of logging wastes from the hardwoods of Amazonia, especially from branches and secondary twigs, as alternative options to the tree trunk, for

the prediction of density classes. Because wood has organic chemical bonds, it is possible to expand studies evaluating its quality based on NIR spectral signatures. This tool quickly analyzes the interaction between electromagnetic radiation in liquid or solid samples based on the C-H, O-H, N-H, or S-H bonds (Pasquini 2003).

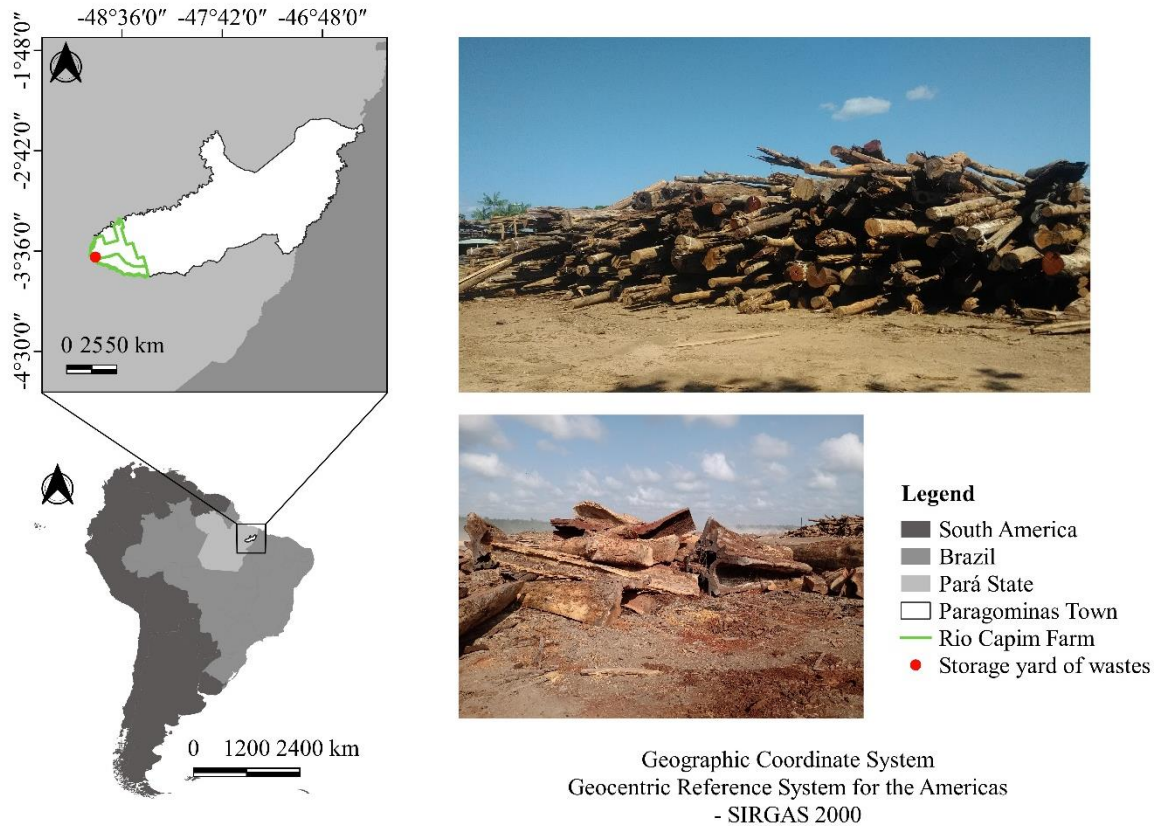
Researches with NIR technology have been exhaustively applied to classify and evaluate wood from reforestation with the genus *Eucalyptus* (Costa et al. 2018; Santos et al. 2021) or *Pinus* (Nisgoski et al. 2016; Schimleck et al. 2018). However, little information is available in the literature on the potential of this tool to classify logging wastes from SFMPs. The discrimination and classification of logging wastes from various tropical species under industrial conditions through NIR will contribute to the rational and sustainable use of this material, especially in Amazonia, where SFMPs generate high amounts of wood wastes from various native species (Numazawa et al. 2017).

The scientific question that guided this study was: How accurate is NIR at classifying logging wastes of tropical species produced in SFMPs as a function of their BAD? The spectral signatures associated with multivariate models are able to accurately classify wood wastes according to the BAD, without depending on the practical experience of yard operators. Thus, the objective of this study was to test NIR as a solution to classify the wood of Amazonian hardwood species according to the BAD classes based on their spectral signature, targeting bioenergy purposes.

## **2 Materials and methods**

### **2.1 Origin of logging wastes**

The logging wastes, especially branches, came from the waste storage yard of the charcoal production unit of the Rio Capim Farm (UPC Rio Capim, in Portuguese), Paragominas town, Pará state, Brazil (Fig. 1). This unit belongs to the Keilla group and operates under a license provided by the State Department of Environment and Sustainability of Pará (SEMAS, in Portuguese). Currently, the UPC Rio Capim has 600 brick kilns of the hot tail type, which produce charcoal for the steel complex of the Carajás region, located between the states of Maranhão and Pará in the Legal Amazonia.



**Fig. 1** Location of the storage yard of wastes of the Rio Capim Farm, Paragominas, Pará, Brazil.

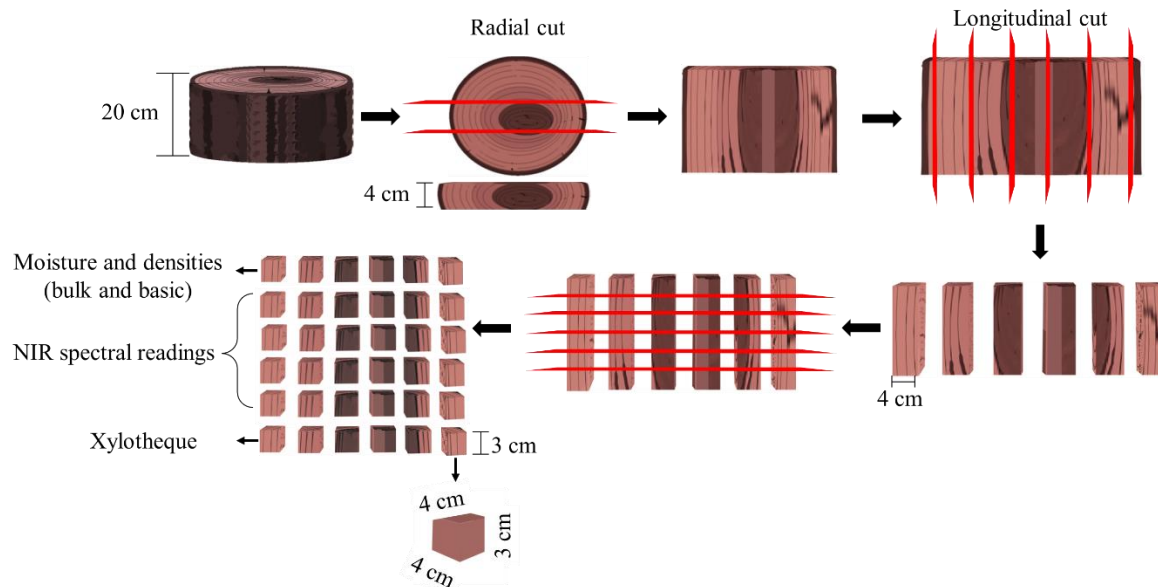
## 2.2 Sampling and identification of logging wastes

Twelve distinct tropical species described in Table 1 were selected based on Lima et al. (2020a) to cover species with very low BAD ( $BAD < 0.40 \text{ g cm}^{-3}$ ), low BAD ( $0.40 \leq BAD < 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ ), medium BAD ( $0.55 \leq BAD < 0.75 \text{ g cm}^{-3}$ ), high BAD ( $0.75 \leq BAD < 0.95 \text{ g cm}^{-3}$ ), and very high BAD ( $BAD \geq 0.95 \text{ g cm}^{-3}$ ). This classification considered the proposal of Watai (1991), also adopted by the Institute for Technological Research (IPT, in Portuguese) of the São Paulo state, Brazil.

1 **Table 1** List of native Amazonian species selected for the study.

Scientific name	Abbreviated scientific name	Family	Common regional name	Code
<i>Dinizia excelsa</i> Ducke	<i>D. excelsa</i>	Fabaceae	Angelim-vermelho	AN
<i>Manilkara</i> sp.	<i>Manilkara</i> sp.	Sapotaceae	Maçaranduba	MC
<i>Licania</i> sp.	<i>Licania</i> sp.	Chrysobalanaceae	Casca-seca	CS
<i>Pouteria</i> sp.	<i>Pouteria</i> sp.	Sapotaceae	Guajará-cinza	GC
<i>Eschweilera</i> sp.	<i>Eschweilera</i> sp.	Lecythidaceae	Matamatá	MT
<i>Caryocar</i> sp.1	<i>Caryocar</i> sp.1	Caryocaraceae	Piquiá	PQ
<i>Caryocar</i> sp.2	<i>Caryocar</i> sp.2	Caryocaraceae	Pequiarana	PA
<i>Pseudopiptadenia suaveolens</i> (Miq.) J.W. Grimes	<i>P. suaveolens</i>	Fabaceae	Timborana	TB
<i>Tapirira guianensis</i> Aubl.	<i>T. guianensis</i>	Anacardiaceae	Tapiririca	TP
<i>Parkia</i> sp.	<i>Parkia</i> sp.	Fabaceae	Fava-branca	FB
<i>Simaba guianensis</i> (Aubl.) Engl.	<i>S. guianensis</i>	Simaroubaceae	Marupá-amarelo	MP
<i>Brosimum gaudichaudii</i> Trécul	<i>B. gaudichaudii</i>	Moraceae	Inharé	IN

In the storage yard, twelve pieces of wastes were identified and selected, one per species. These pieces were marked on the piles with the aid of a botanical identifier. The wastes were removed from the piles and sectioned into six 60-cm-long logs per wood species. 30 and 20 cm-thick discs were cut from each log. Wood discs with an average thickness of 20 cm were sampled to determine the wood properties (MCwb and BAD), take spectral readings, and identify the species. The botanical identification was carried out in the xylotheque of the Botany Laboratory of Embrapa Eastern Amazon, located in Belém, Pará state, Brazil. In total, seventy-two 4 cm (length) × 4 cm (width) × 3 cm (thickness) specimens were produced per species (Fig. 2).



**Fig. 2** Sampling of the wood waste for properties' assays, spectral reading, and identification.

The 30-cm logs were cubed according to the Smalian method (Husch et al. 1972) to determine the wood volume. Eq. (1) was used to calculate the log volume. The dimensions (diameter and length) and volume of these logs are described in Table 2.

$$\text{Vol} = \frac{\pi}{4} \times \left( \frac{\text{DE1}^2 + \text{DE2}^2}{2} \right) \times L \quad (1)$$

where Vol = volume of the log (m<sup>3</sup>); DE1 and DE2 = diameters of ends 1 and 2 of the log (m); and L = length of the log (m).

**Table 2** Medium diameter (MD), medium length (ML), and volume (Vol) of 30-cm wood logs.

Species	MD (m)	ML (m)	Vol (m <sup>3</sup> )
<i>D. excelsa</i>	0.448 ± 0.015	0.302 ± 0.003	0.0476 ± 0.003
<i>Licania</i> sp.	0.317 ± 0.003	0.287 ± 0.009	0.0226 ± 0.001
<i>Parkia</i> sp.	0.647 ± 0.039	0.308 ± 0.025	0.1022 ± 0.021
<i>Pouteria</i> sp.	0.295 ± 0.007	0.296 ± 0.008	0.0202 ± 0.001
<i>B. gaudichaudii</i>	0.294 ± 0.015	0.305 ± 0.007	0.0198 ± 0.003
<i>Manilkara</i> sp.	0.342 ± 0.007	0.289 ± 0.009	0.0265 ± 0.001
<i>S. guianensis</i>	0.416 ± 0.024	0.307 ± 0.013	0.0419 ± 0.006
<i>Eschweilera</i> sp.	0.276 ± 0.020	0.298 ± 0.016	0.0180 ± 0.003
<i>Caryocar</i> sp.1	0.291 ± 0.047	0.306 ± 0.011	0.0210 ± 0.007
<i>P. suaveolens</i>	0.376 ± 0.023	0.292 ± 0.003	0.0326 ± 0.004
<i>T. guianensis</i>	0.232 ± 0.014	0.321 ± 0.017	0.0136 ± 0.002
<i>Caryocar</i> sp.2	0.426 ± 0.087	0.331 ± 0.015	0.0487 ± 0.020
Mean	0.363	0.303	0.035

### 2.3 Physical properties of logging wastes

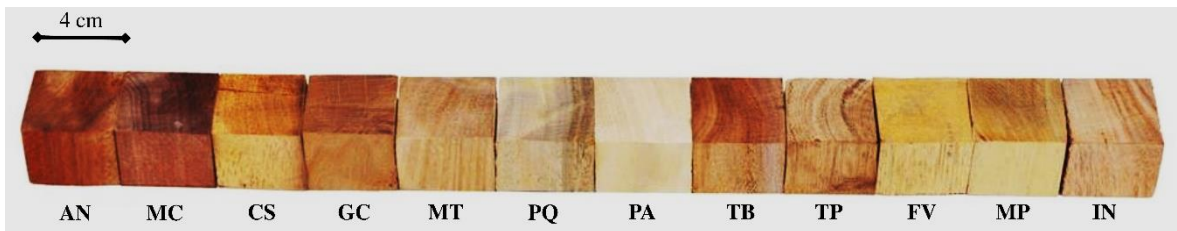
The physical properties of the wood wastes evaluated were MCwb and BAD. MCwb was determined according to the guidelines of NBR 14929 (ABNT 2017) by the gravimetric method and drying in an air-circulation-and-renewal oven at  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . The MCwb was evaluated under the yard storage conditions of the charcoal production unity, where there is no control over the drying time of the wastes. The wood basic density (absolutely dry mass per saturated volume) was determined considering the procedures of NBR 11941 (ABNT 2003), for which volume was obtained by the hydrostatic method.

### 2.4 Acquisition of spectra in the NIR region

Spectral readings were performed on the radial and transverse surfaces of the wood samples (Fig. 3). The spectra were obtained in an acclimatized room at a temperature of approximately  $20^\circ\text{C}$  and relative humidity of approximately 65%. These samples were previously sanded with 50, 80, and 100 grit sandpaper to eliminate the influence of chainsaw cut marks on spectral readings. The readings were performed in diffuse reflectance mode in Bruker equipment, model MPA (Optik GmbH, Ettlingen, Germany), a



Fourier transform–based spectrometer equipped with an integrating sphere and an optical fiber. The spectral data were obtained using Opus Lab Bruker software (v. 7.5). For the acquisition of the spectra, the radiation range of 3,500-12,500  $\text{cm}^{-1}$ , with a resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$ , was considered through the integration sphere. The radiation range was narrowed to 9000-4000  $\text{cm}^{-1}$  due to static noise and the sparseness of relevant information in the full range. The data were treated by taking the 1st and 2nd derivatives (15-point filter and a second-order polynomial) to better visualize and eliminate the noise contained in the spectra, according to procedures reported for wood from reforestation in Brazil (Costa et al. 2018; Santos et al. 2021).



**Fig. 3** Spectral acquisition faces in Amazonian wood.

## 2.5 Data analysis

The physical properties of the wood wastes were analyzed with univariate statistics, analysis of variance (ANOVA), and the Scott–Knott multiple comparison-of-means test. Before ANOVA, the assumptions of homogeneity of variance, normality, and autocorrelation of residuals were tested with the Bartlett, Shapiro–Wilk, and Durbin–Watson tests, respectively.

The spectral data of the wastes were statistically analyzed with the principal component analysis (PCA) and partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA). The free software Chemoface version 1.61 (Nunes et al. 2012) was used. PCA was applied to explore the data dependence and verify the spectral similarity of the information obtained. Thus, the data were previously standardized, considering the correlation matrix to obtain the principal components. PLS-DA analysis was used to develop models for species classification considering the BAD. The PLS-DA classification method, based on the partial least squares–regression (PLS-R) 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 BAD of the species. The models were fitted from mathematically treated with 1st and 2nd derivative and untreated data. The outliers were detected by graphical analysis of the residuals. The models were developed with 10 latent variables (LV). Initial tests indicated that this number of LVs minimized the root mean standard error and maximized the coefficient of determination.

The wood samples were grouped into five different classes for species classification: 1 (very high density), 2 (high density), 3 (medium density), 4 (low density), and 5 (very low density). The PLS-DA models were validated using independent and cross-validation methods. Finally, confusion matrices were elaborated, where the percentages of errors and correct answers were discriminated after testing the model generated by the PLS-DA analysis on the two measured surfaces of the wood.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Characteristics of logging wastes

Logging wastes from sustainable forest management formed groups based on BAD and MCwb, demonstrating the effect of the species on these physical properties (Table 3).

**Table 3** Physical properties of logging wastes from sustainable forest management.

Species	BAD (g cm <sup>-3</sup> )	MCwb (%)
<i>D. excelsa</i>	0.927 ± 0.010 a	22.8 ± 1.2 g
<i>Licania</i> sp.	0.881 ± 0.017 b	23.5 ± 2.0 g
<i>Manilkara</i> sp.	0.872 ± 0.010 b	25.7 ± 1.2 f
<i>Caryocar</i> sp.1	0.802 ± 0.016 c	31.5 ± 1.0 c
<i>Eschweilera</i> sp.	0.792 ± 0.029 c	30.0 ± 2.0 b
<i>P. suaveolens</i>	0.790 ± 0.029 c	21.6 ± 1.0 h
<i>Pouteria</i> sp.	0.754 ± 0.011 d	27.0 ± 1.4 e
<i>Caryocar</i> sp.2	0.701 ± 0.029 e	34.6 ± 2.9 b
<i>B. gaudichaudii</i>	0.599 ± 0.006 f	32.1 ± 1.4 c
<i>Parkia</i> sp.	0.501 ± 0.010 g	45.4 ± 1.3 a
<i>T. guianensis</i>	0.397 ± 0.017 h	32.7 ± 3.3 c
<i>S. guianensis</i>	0.354 ± 0.015 i	32.2 ± 2.1 c

BAD = basic density and MCwb = moisture content in the wet basis. Mean ± standard deviation. Different lowercase letters represent significant differences between species by the Scott–Knott test at the 5% significance level. Dotted lines in the table indicate the species groups by wood basic density class based on the classification of Watai (1991).

The statistical test evidenced the formation of nine groups of species based on the BAD. The segregation of forest management wastes considering these groups can even be done, but it becomes unfeasible due to the higher operational cost in the yard related to this activity. There is a need to reduce the number of species groups to facilitate the segregation operation and reduce the costs of charcoal production from wood wastes.

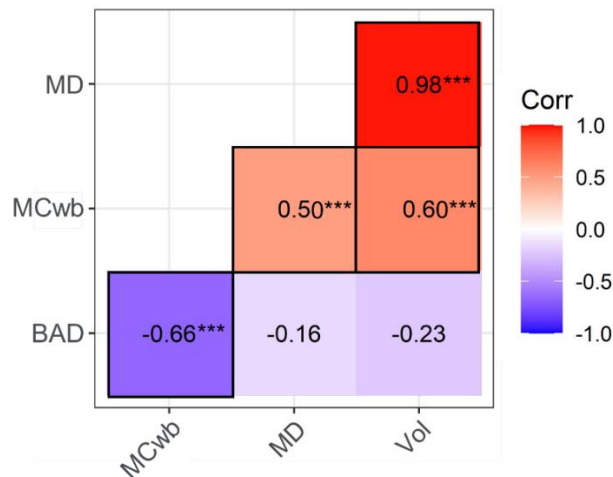
Based on the classification of Watai (1991), the study comprised woods of very low density (*S. guianensis* and *T. guianensis*), low density (*Parkia* sp.), medium density (*Caryocar* sp. 2 and *B. gaudichaudii*), and high density (*D. excelsa*, *Licania* sp., *Manilkara* sp., *Caryocar* sp.1, *Eschweilera* sp., *P. suaveolens*, and *Pouteria* sp.). The BAD varied from 0.354 g cm<sup>-3</sup> (*S. guianensis*) to 0.927 g cm<sup>-3</sup> (*D. excelsa*). The species *P. suaveolens* had the lowest MCwb value (21.6%), while *Parkia* sp. had the highest (45.4%).

Pereira et al. (2020) evaluated logging wastes of 18 Amazonian species and showed that BAD varied from 0.221 g cm<sup>-3</sup> (*Sterculia pruriens*) to 0.867 g cm<sup>-3</sup> (*Pseudopiptadenia psilostachya*). Lima et al. (2020a) evaluated logging wastes from the forest management of 20 species native to the Amazonia and recorded BAD values ranging from 0.525 g cm<sup>-3</sup> (*Couratari guianensis*) to 0.895 g cm<sup>-3</sup> (*Manilkara elata*). A wide variation in BAD is common for tropical woods because they come from naturally occurring trees of different ages, species, botanical families, and ecological groups. In this sense, fast-growing trees usually have lower density woods because they have thinner cell wall fibers and a higher proportion of vessels and parenchymal cells (Bowyer et al. 2003). In addition, BAD depends on ecophysiological factors, such as structural demands, climatic zone, relative air humidity, age, solar radiation, and site (ter Steege and Hammond 2001).

BAD is among the leading properties for characterizing wood for bioenergy. Woods with  $BAD \geq 0.500$  g cm<sup>-3</sup>, essentially medium- to high-density woods, are more suitable for producing charcoal destined to the steel industry because they will result in denser and more mechanically resistant charcoals (Protásio et al. 2021). In addition, high BAD imply a reduction in transport costs and higher energy density (Lima et al. 2020a). Thus, the production of charcoal using the species *D. excelsa*, *Licania* sp., *Manilkara* sp., *Caryocar* sp.1, *Eschweilera* sp., *P. suaveolens*, *Pouteria* sp., *Caryocar* sp.2, *B. gaudichaudii*, and *Parkia* sp. seems to be more appropriate because they would positively influence the carbonization process and the quality of the charcoal produced in the production unit.

Pereira et al. (2020) indicated that medium- and high-density woods should not be carbonized together with low-density woods, as this will result in low-quality charcoal. In addition, wood thermal conductivity and thermal transmission are physical properties highly influenced by density (Yu et al. 2011).

Wood with MCwb below 30% is desirable for charcoal production (Lima et al. 2020a). Higher values of MCwb hinder the carbonization process because they increase the specific consumption of firewood and the emissions of CO<sub>2</sub> to the atmosphere and reduce the charcoal yield (Fortaleza et al. 2019; Lima et al. 2020b). Based on the results presented in Table 3, the species *D. excelsa*, *Licania* sp., *Manilkara* sp., *Eschweilera* sp., *P. suaveolens*, and *Pouteria* sp. presented MCwb suitable for this purpose. In turn, the species *Caryocar* sp. 1, *Caryocar* sp. 2, *B. gaudichaudii*, *Parkia* sp., *T. guianensis*, and *S. guianensis* would require longer open-air drying to reduce their MCwb. The correlations found in the study showed that BAD ( $r = -0.66$ ), MD ( $r = 0.50$ ), and Vol ( $r = 0.60$ ) of the waste logs influenced the MCwb values (Fig. 4).

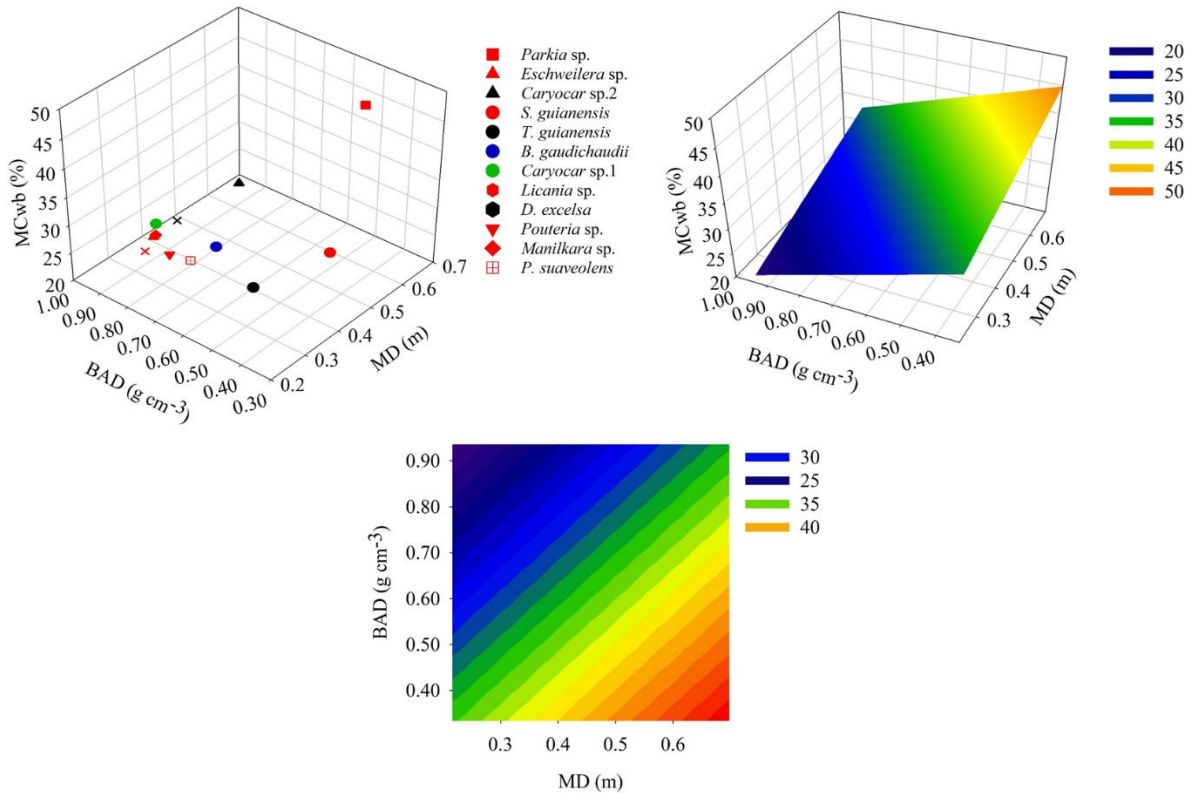


**Fig. 4** Relationship between the physical properties of the wood and the cubing variables of the logs. MD = medium diameter of the logs; MCwb = moisture content in the wet basis; BAD = basic density; Vol = volume of the logs \*\*\*Significant correlations by the *t*-test at the 5% significance level.

As the MCwb was determined in wood stored in piles in the storage yard, the wood position in the pile, the sampling position in the log, and the storage time may have influenced the MCwb of the wastes. On the other hand, significant correlations with the MD and Vol of the log were recorded in this study, indicating that the wood storage time was similar, although this period is unknown.

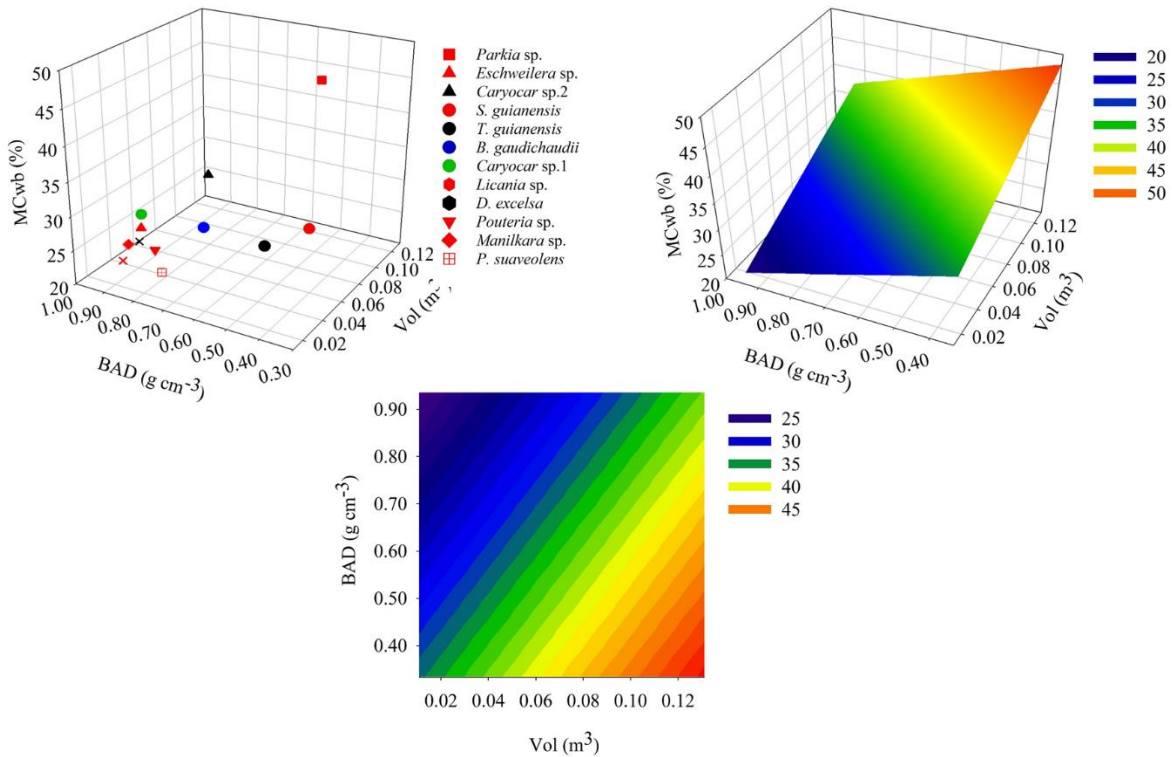
Based on Fig. 4, wood with lower BAD values and higher MD and Vol values tended to have a higher MCwb due to the greater volume of voids (cell lumen, pores, and intercellular spaces) that could be filled with free water (Oliveira et al. 2005). In contrast, Zanuncio et al. (2015) controlled the drying time of *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus urophylla* woods under laboratory conditions. The authors found a negative relationship of BAD and MD with the moisture, consequently, in the drying rate. This proves that the woody waste analyzed in our study was probably stored at a similar time.

The behavior of MCwb as a function of the MD, Vol, and BAD of the wood wastes is shown in Figs. 5 and 6. Even if the waste pieces have high BAD and MD values, their MCwb will be lower than those with lower BAD. This pattern may be associated with the type of water and the maximum moisture content (MMC: maximum possible moisture content achieved when the wood is completely saturated with free and cell wall waters). Denser woods tend to have a lower free water content compared to low-density woods. On the other hand, the higher wood density results in a greater amount of cell wall, higher bound water content, and, consequently, a lower drying rate. Regardless of the associated BAD, woods with high MD naturally have lower drying rates due to the greater distance traveled by the water inside the wood (Zanuncio et al. 2015). It is noteworthy that this trend is for the same drying time and environmental conditions. Although MD and Vol both affect the MCwb values of wood, BAD has greater weight in explaining this variable, as indicated by the greater correlation ( $r = -0.66$ ).



**Fig. 5** Relationship between the moisture content in the wet basis (MCwb), mean diameter of the logs (MD), and basic density (BAD) of the wood wastes studied. Where  $MCwb = 35.559 + 23.090MD - 20.245BAD$  ( $R^2 = 0.58$ ;  $p$ -value 0.0001;  $F_c = 46.47$ ).

Wood wastes with  $BAD < 0.500 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $MD > 0.2 \text{ m}$  (Fig. 5), and  $Vol > 0.04 \text{ m}^3$  (Fig. 6) showed  $MCwb > 30\%$  (*S. guianensis*), while woods with  $BAD > 0.500 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $MD \leq 0.6 \text{ m}$ , and  $Vol \leq 0.10 \text{ m}^3$  had  $MCwb < 30\%$  (*D. excelsa*, *Licania* sp., *Manilkara* sp., *Eschweilera* sp., *P. suaveolens*, and *Pouteria* sp.). These patterns are important for the proper segregation of wood wastes under practical field conditions. Less dense woods with lower MD and Vol values tend to have higher drying rates, so they cannot be carbonized along with denser woods, which have a lower drying rate. The use of woods with high MCwb, such as *Parkia* sp., would increase the energy expenditure in the first endothermic phase of carbonization, the drying phase. Lima et al. (2020a) observed a 25.4% reduction in the net heating value of *D. excelsa* wood wastes by simulating an increase in the MCwb from 10 to 30%. Thus, proposals for the classification of wood wastes are necessary to enable the production of charcoal in Brazilian Amazonia and improve the raw materials used in brick kilns.



**Fig. 6** Relationship between moisture content in the wet basis (MCwb), volume of the log (Vol), and basic density (BAD) of the wood wastes studied. Where  $MCwb = 38.623 + 121.875 Vol - 18.664 BAD$  ( $R^2 = 0.64$ ;  $p$ -value  $< 0.0001$ ;  $F_c = 58.72$ ).

The coefficients of determination of the models for estimating the MCwb of the wastes described in Fig. 5 ( $R^2 = 0.58$ ) and Fig. 6 ( $R^2 = 0.64$ ) were low, likely because the MCwb measurements were performed under storage yard of waste from the charcoal production unity, where there is no control over the drying time.

### 3.2 Spectra of native woods in the near-infrared

The MCwb in the hygroscopic equilibrium condition did not influence the spectral behavior of the studied hardwoods, as the values ranged from 9.5 to 10.6% (Table 4). In Brazil, hardwoods have an average equilibrium moisture content of 14.55% (Silva et al. 2006). Wood reaches the hygroscopic equilibrium moisture when the water vapor exchanged with the atmosphere is stabilized and achieves equilibrium with the humidity of the air (Souza et al. 2020). The water promotes variation in the NIR spectrum reflected in the baseline shift and the intensity in the absorption bands related to the O-H bonds (Igne et

al. 2014). It negatively affects the performance of the statistical model in the prediction of the wood basic density or species discrimination models.

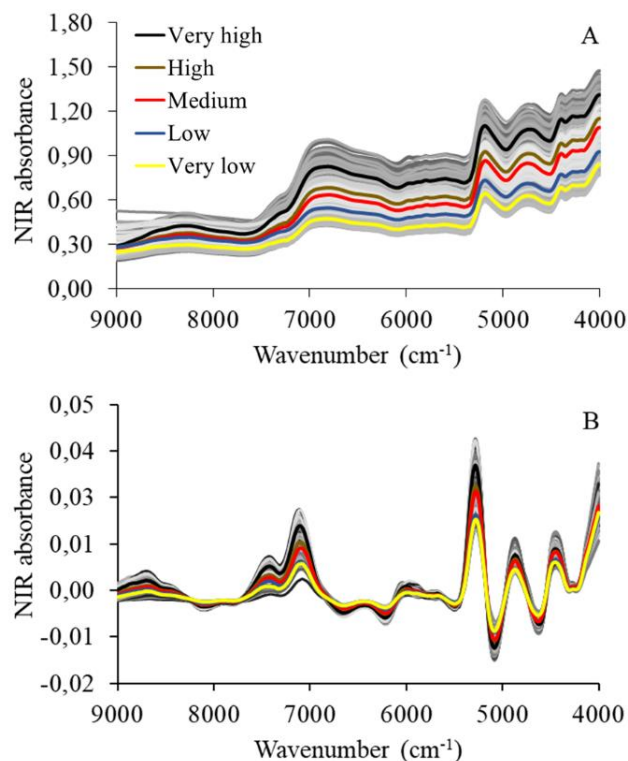
**Table 4** Moisture content in the wet basis (MCwb) of the wood samples when reading the spectra.

Species	MCwb (%)
<i>D. excelsa</i>	10.3 ± 1.0
<i>Manilkara</i> sp.	10.4 ± 0.6
<i>Licania</i> sp.	10.2 ± 0.5
<i>Caryocar</i> sp.1	10.4 ± 0.4
<i>P. suaveolens</i>	10.3 ± 0.8
<i>Pouteria</i> sp.	10.4 ± 0.5
<i>Eschweilera</i> sp.	9.9 ± 1.0
<i>Caryocar</i> sp.2	10.1 ± 3.0
<i>B. gaudichaudii</i>	10.6 ± 0.4
<i>Parkia</i> sp.	10.0 ± 1.2
<i>T. guianensis</i>	9.5 ± 1.1
<i>S. guianensis</i>	9.9 ± 0.5

MCwb = moisture content in the wet basis.

The original spectral signatures and those treated with the 1st derivative measured from 9000 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  on the transverse surface of the native wood are shown in Fig. 7 (A and B, respectively).





**Fig. 7** Mean spectra untreated (A) and treated with 1st derivative (B) collected on the transverse surface of the 12 Amazonian species. The colored lines represent the mean of the basic density classes, while the grayscale lines comprise all wood specimens.

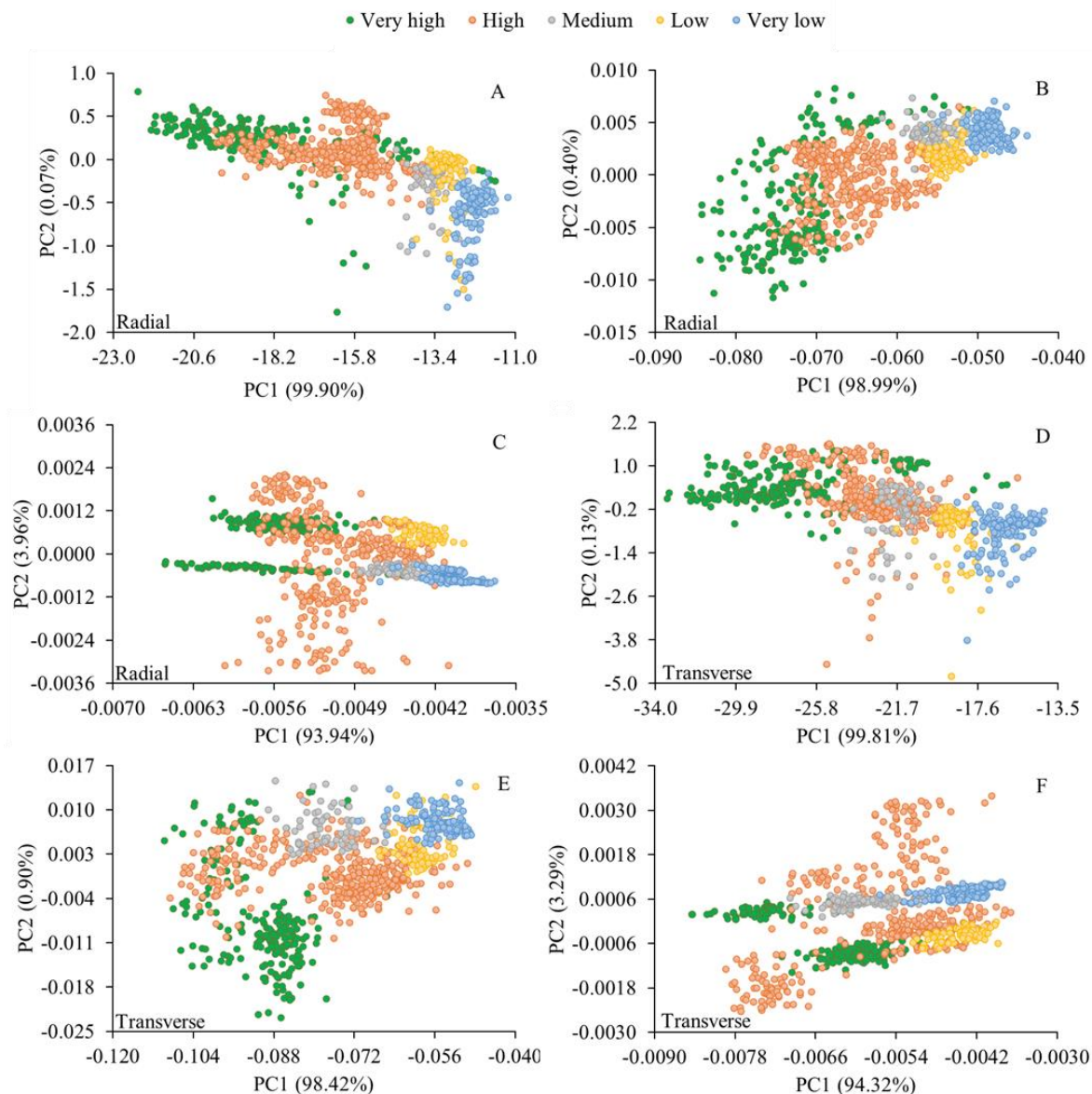
Each line represents the mean of the spectra obtained in the various wood specimens on the transverse surface (862 spectra). The mentioned absorption bands correspond to specific functional groups of the wood (Brereton 2003). The bands at 8749 and 8547  $\text{cm}^{-1}$  are related to the aromatic groups of lignin. Bands of approximately 7000  $\text{cm}^{-1}$  and 6287  $\text{cm}^{-1}$  are correlated with the amorphous and crystalline regions of cellulose, respectively (Schwanninger et al. 2011). Bands between 6,800 and 4,401  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to hemicelluloses; regions close to 6110-5697  $\text{cm}^{-1}$  and 4335-4146  $\text{cm}^{-1}$  are related to all cell wall components; wavenumber 5995  $\text{cm}^{-1}$  is related to the extractive content (Yonenobu and Tsuchikawa 2003). The pronounced absorbance interval between the bands at 5600-5400  $\text{cm}^{-1}$  is usually attributed to the hydroxyl bonds of water (O-H) and typical bonds of cellulosic materials (O-H and C-H) (Pasquini 2003). The higher the absorption peak observed in this interval, the higher the moisture content of the wood (Amaral et al. 2020), but such differences did not appear herein. The spectral signatures of the species are distinct, which can be attributed to their chemical constitution and BAD (Nascimento et al. 2017). Visually, the spectra are associated with the BAD of the wood wastes. The lines in

the upper region are from wood specimens of very high-density species, and the lines in the lower region are from very low-density woods.

Although the spectra are related to the wood basic density and show that the species are different, the visual analysis does not properly classify wood wastes, especially into density classes. In addition, the middle lines of the species concentrated in the intermediate region showed overlap, making it difficult to segregate the wastes. Thus, multivariate statistical analysis was performed on the spectral data to separate the wood wastes into BAD classes. Multivariate statistics allow the evaluation of datasets and indicate strong similarities in various spectrum lengths (Nascimento et al. 2017).

### 3.3 Principal component analysis

Fig. 8 shows the PCA score graphs of the spectra acquired by the integrating sphere on the radial (861 spectra) and transverse (862 spectra) surfaces of the wood wastes.



**Fig. 8** Scores of the principal component analysis of spectral data obtained from the radial (A - untreated spectra; B - treated with 1st derivative; and C - treated with 2nd derivative) and transverse surface (D - untreated spectra; E - treated with 1st derivative; and F - treated with 2nd derivative) of wood wastes from 12 species native to the Amazonia.

Two principal components explained 99.97% of the variability of spectral data not treated with mathematical pretreatments considering the radial surface. PC1 explained 99.90% and PC2 explained 0.07% (Fig. 8A). Principal components 1 and 2 explained 99.39 and 97.9% of the variability in the spectral data of the radial surface treated with the 1st (Fig. 8B) and 2nd (Fig. 8C) derivatives, respectively. In turn, the PCA showed that latent variables 1 (99.81%) and 2 (0.13%) presented a cumulative variation of untreated spectral data of the transverse surface of 99.94% (Fig. 8D). The variables PC1 and PC2 explained

99.32 and 97.61% of the variability of the spectral data of the transverse surface treated with the 1st derivative (Fig. 8E) and 2nd (Fig. 8F) derivative, respectively. Based on the PCA of the spectral data and the previously published density classification (Watai 1991), we modified the classification of the BAD of wood wastes to very high density ( $BAD \geq 0.85 \text{ g cm}^{-3}$ ), high density ( $0.70 \leq BAD < 0.85 \text{ g cm}^{-3}$ ), medium density ( $0.55 \leq BAD < 0.70 \text{ g cm}^{-3}$ ), low density ( $0.40 \leq BAD < 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ ), and very low density ( $BAD < 0.40 \text{ g cm}^{-3}$ ).

The PCA of mathematically untreated data showed the best explanations of the latent variables and the best clustering trends for both surfaces studied, considering the BAD classes proposed in this study. However, the radial surface showed more evident clusters because the dispersion of the scores from the transverse surface showed a greater overlap of points or basic density classes. Variations in wood density are caused by differences in cell dimensions, interaction and the amount of extractive components present per unit volume. Hein et al. (2009) suggest that the greater exposure of parenchyma cells on the radial surface of the wood positively influences model adjustments for predicting basic density. In addition, the NIR spectra obtained on the radial surface capture information of the wood formed over the years, since the spectrum represents several rings of growth. Thus, the spectrum is more representative.

The anatomical arrangement of the cellular elements of the wood on the analyzed surfaces explains the more significant contribution of PC1 to the variability of the spectral data. Costa et al. (2018) evaluated the spectral similarity of *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis* woods at 6 years of age planted at 3 × 3 m spacing and found a similar result for PC1 (99%).

The Amazonian woods showed clear clustering trends of BAD classes (see Fig. 8). These BAD classes can facilitate the segregation of wood wastes under practical conditions, mainly because it combines similar woods and is not a highly complex process, i.e., difficult to apply in the production unit. The clustering of woods into groups with similar properties aims to reduce the heterogeneity of the woods and improve the carbonization process. A more homogeneous raw material will be easier to control. Its carbonization process will occur more efficiently, the bio-reducer will have a higher yield, and the charcoal better quality for the steel industry. Woods with medium to very high

density provide denser charcoals that are suitable for the reactor of the steel industries. Another possibility is the improvement of charcoal commercialization practices as a function of the quality required by the local steel industry. In turn, woods with densities classified as low and very low can be designated for domestic charcoal production and are more suitable for trading based on volume.

Although PCA is powerful at segregating woods into BAD classes, we adjusted our data with PLS-DA models to improve the wood classification.

### 3.4 Classification of woods using PLS-DA models and cross-validation method

The adjusted PLS-DA models for the classification of wood wastes into five BAD classes showed essential results. The number of latent variables chosen as a function of the percentage of correct answers was 10 for all PLS-DA models calibrated and validated in the study. In brief, all the adjusted classification models on the radial and transverse surfaces were satisfactory, with correct mean classifications ranging from 86.5 to 96.7% (Table 5). These results demonstrate that both studied surfaces are suitable for acquiring spectral data for classifying species in BAD ranges. The model that fitted data obtained on the radial surface and treated with the 2nd derivative showed the highest percentage of correct answers (96.7%) in the discrimination of wood specimens. On the transverse surface, the model that used data treated with the 2nd derivative also showed better performance at classifying Amazonian woods, with 95.4% correct answers. Thus, the mathematical treatments improved the signal quality of the NIR spectra and allowed PLS-DA to classify woods into BAD classes well.

**Table 5** Summary of correct answers by the cross-validation method in classifying woods by basic density class by PLS-DA for each spectrum acquisition surface and mathematical pretreatment.

Density class	Radial						Transverse					
	NT		1d		2d		NT		1d		2d	
	N°	%	N°	%	N°	%	N°	%	N°	%	N°	%
1 (Very high)	201	93.5	203	94.4	209	97.2	196	90.7	214	99.1	213	98.6
2 (High)	309	86.1	358	99.7	355	98.9	333	92.8	352	98.1	352	98.1
3 (Medium)	71	98.6	71	98.6	71	98.6	71	98.6	70	97.2	64	88.9
4 (Low)	40	55.6	46	63.9	56	77.8	5	6.9	18	25.0	51	70.8
5 (Very low)	142	99.3	143	100.0	142	99.3	141	98.6	142	99.3	142	99.3
Mean	--	88.6	--	95.4	--	96.7	--	86.5	--	92.3	--	95.4

NT = no mathematical treatment, 1d = 1st derivative and 2d = 2nd derivative.

The confusion matrix measured the performance of the best-fitting model with data obtained from the radial and transverse surfaces of the native woods in terms of the discrimination into BAD ranges (Table 6). In general, of the 861 samples analyzed on the radial surface by cross-validation, the model that used data treated with the 2nd derivative correctly classified 833 wood samples (96.7%). Among the 28 samples classified incorrectly, 16 were of low-density woods assigned in the very-low class. This inconsistency shows that the woods that most confused the model were the low-density woods. The very high density (97.2%), high density (98.9%), medium density (98.6%), and very low density (99.3%) classes showed the best results in the prediction percentages using radial surface data treated with the 2nd derivative. The classification of the woods by the PLS-DA model using NIR spectra of the transverse surface treated with the 2nd derivative showed a percentage of correct classification ranging from 70.8 (low density) to 99.3% (very low density) (Table 6). In summary, 822 (95.4%) wood samples were correctly classified according to the cross-validation. At the same time, 40 were confused by the model that had very high density (3), high density (7), medium density (8), low density (21), and very low density (1). The density class that most confused the fitted model with transverse surface data was low density, with correct answers of 70.8%. The PLS-DA model showed encouraging results in the very high-, high-, medium- and very-low-density classes.

**Table 6** Classification of wood samples by density class by PLS-DA analysis using cross-validation and spectral dataset of the radial and transverse surfaces treated with the 2nd derivative.

Category	Classification predicted by the NIR (radial surface)					Correct classification		Total samples
	1 (Very high)	2 (High)	3 (Medium)	4 (Low)	5 (Very low)	No.	(%)	
1 (Very high)	209	1	1	3	1	209	97.2	215
2 (High)	3	355			1	355	98.9	359
3 (Medium)			71		1	71	98.6	72
4 (Low)				56	16	56	77.8	72
5 (Very low)			1		142	142	99.3	143
Overall classification						833	96,7	861

Category	Classification predicted by the NIR (transverse surface)					Correct classification		Total samples
	1 (Very high)	2 (High)	3 (Mean)	4 (Low)	5 (Very low)	No.	(%)	
1 (Very high)	213	1		2		213	98.6	216
2 (High)	3	352		1	3	352	98.1	359
3 (Medium)		6	64		2	64	88.9	72
4 (Low)		7		51	14	51	70.8	72
5 (Very low)			1		142	142	99.3	143
Overall classification						822	95.4	862

The analyses showed that the NIR could predict the BAD class of the wood wastes of different species of the Amazonia aiming their energy use. It is noteworthy that the analysis of spectral data of native species can support decision-making in a charcoal production unit, especially when the objective is to increase the yield and productivity of brick kilns. In addition, it would assist in the segregation of wood wastes, which is important for the steel industry because, in theory, it tends to improve the quality of charcoal, which is important to produce pig iron in the region. Although this study has demonstrated the importance of the NIR technique for the classification of wood wastes for carbonization, the technique can also expand knowledge on the quality of these woods for other energy conversion processes, such as gasification. In gasification, the use of wood with higher apparent densities will maximize the use of the reactor and the production of fuel gas.

### 3.5 Classification of wood using PLS-DA models and independent validation method

The percentages of correct discrimination of the studied woods were satisfactory through the independent validation method. Only the model calibrated and validated with the data obtained on the transverse surface without mathematical treatment had a correct classification level below 90% (Table 7). The other models showed correctness rates above 90%, in which the model fitted with data obtained on the radial surface treated with the 1st derivative stood out with 97.9% correct answers. This model was more accurate in the classification of woods than the models validated by the cross-validation method, which had correct rates ranging from 86.5 to 96.7% (see Table 5). The levels of correct classifications with transverse surface data were improved when the data were treated with the 1st (93.4%) and 2nd derivatives (92.3%). In the cross-validation, the radial surface showed better results than the transverse surface data.

**Table 7** Summary of correct answers by the independent validation method in classifying woods by basic density class using PLS-DA for each spectrum acquisition surface and the mathematical pretreatment used.

Category	Radial						Transverse					
	NT		1d		2d		NT		1d		2d	
	N°	%	N°	N°	%	N°	N°	%	N°	%	N°	%
1 (Very high)	69	97.2	71	100.0	68	95.8	66	91.7	72	100.0	69	95.8
2 (High)	109	90.8	119	99.2	115	95.8	104	87.4	117	98.3	119	100.0
3 (Medium)	24	100.0	24	100.0	24	100.0	22	91.7	23	95.8	20	83.3
4 (Low)	11	45.8	19	79.2	24	100.0	2	8.3	8	33.3	9	37.5
5 (Very low)	48	100.0	48	100.0	48	100.0	48	100.0	48	100.0	48	100.0
Mean	--	90.9	--	97.9	--	97.2	--	84.3	--	93.4	--	92.3

NT = no mathematical treatment, 1d = 1st derivative and 2d = 2nd derivative.

The confusion matrix of the model fitted with data obtained on the radial surface treated with the 1st derivative showed that the wood samples with very high, medium, and very low densities were all correctly classified (100%) (Table 8). This model confounded five wood samples with low density as being of high (three samples) and very-low-density classes (two samples), which dropped the level of correct answers of the model to 79.2%. The model fitted with data from the transverse surface treated with the 1st derivative showed the best level of correct classification of the density classes, 93.4% (Table 8). The confusion matrix showed two BAD classes (very high and very low) with no errors in the classifications. The other classes had correct rates ranging from 33.3 (low density) to 98.3% (high density). Again, the BAD class that most confused the adjusted PLS-DA model with



the transverse surface data was low density, with 16 samples erroneously classified in the very low-density class.

**Table 8** Classification of wood samples by density class by PLS-DA analysis using independent validation and a test set of spectral data from the radial and transverse surfaces treated with the 1st derivative.

Category	Classification predicted by the NIR (radial surface)					Correct classification		Total samples
	1 (Very high)	2 (High)	3 (Medium)	4 (Low)	5 (Very low)	No.	(%)	
1 (Very high)	71					71	100.0	71
2 (High)		119				119	99.2	120
3 (Medium)			24			24	100.0	24
4 (Low)		3		19		19	79.2	24
5 (Very low)					48	48	100.0	48
Overall classification						281	97.9	287

Category	Classification predicted by the NIR (transverse surface)					Correct classification		Total samples
	1 (Very high)	2 (High)	3 (Medium)	4 (Low)	5 (Very low)	No.	(%)	
1 (Very high)	72					72	100.0	72
2 (High)	1	117		1		117	98.3	119
3 (Medium)		1	23			23	95.8	24
4 (Low)				8	16	8	33.3	24
5 (Very low)					48	48	100.0	48
Overall classification						268	93.4	287

The independent validation of the PLS-DA models for segregation of wood wastes from forest management was more interesting than the cross-validation, especially associated with the mathematical treatment of the data. The use of independent validation, in essence, consists of applying a known lot of data for calibration and an unknown lot of data for the validation of the statistical model. Once the model has already been fitted and has good accuracy in density prediction, it can assist in the segregation of wood wastes under practical working conditions. Both validation methods and both surfaces of spectral data acquisition can be used, depending on the scenario of charcoal production. Considering that the wood wastes are mostly carbonized in the log condition, the transverse surface for spectra acquisition is an interesting alternative, especially the end of the log free of stains and cut marks. Wood surface with stains and cut marks can result in noise in the spectra and reduce the accuracy of the statistical models. When the woods are not in the log condition, the radial surface should be prioritized for acquiring the spectra because of the

more accurate prediction of the density classes, considering the independent validation method.

The results are encouraging, mainly because they comprise a broad spectral database of different species of a forest management plan certified in Brazil. The information obtained moves us towards better use of biomass in charcoal production and towards combatting deforestation in the Brazilian Amazonia since it supports using more legal woods in the industrial carbonization process. Future studies need to include more species, given that management plans in Amazonia comprise dozens of commercial species. Thus, methods that improve the use of residual biomass should be explored in the practical context of a charcoal production unit to increase the yields and productivity of brick kilns and the quality of the product. We believe that our findings directly contribute to the sustainability of the Amazonia forest-based production chain, promoting the efficient use of renewable biomass.

#### **4 Concluding remarks**

This study revealed that BAD, mean diameter and volume of the log influence the moisture of the wood wastes. PCA corroborated that the spectral data of the radial and transverse surfaces allow classifying wood wastes from forest management into BAD classes. To the best of our knowledge, this is the first study to propose the segregation of wood wastes from the Amazon into five density classes for charcoal production. The wood wastes can be segregated into the classes of very high density ( $BAD \geq 0.85 \text{ g cm}^{-3}$ ), high density ( $0.70 \leq BAD < 0.85 \text{ g cm}^{-3}$ ), medium density ( $0.55 \leq BAD < 0.70 \text{ g cm}^{-3}$ ), low density ( $0.40 \leq BAD < 0.55 \text{ g cm}^{-3}$ ), and very low density ( $BAD < 0.40 \text{ g cm}^{-3}$ ) for charcoal production.

The adjusted PLS-DA models for classifying wood specimens into BAD classes were satisfactory. Both surfaces of the wood (radial and transverse) can be the source of spectral data. However, data from the radial surface provided the highest percentage of correct classification of the fitted models when treated with the 1st derivative and validated by the independent validation method.

Future studies should include wood wastes from other native species, as management plans in Amazonia commercially exploit many species. This initiative would expand the databases to allow better control of the raw material and the reduction of woods of unknown origin in charcoal production. In addition, the separation of the woods under practical conditions into the density classes proposed in the study will support the control of the raw material and the carbonization process.

## **Acknowledgments**

The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq - process n° 306793/2019–9 and 309620/2020-1), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES - financing code 001), the Amazonia Bank (financial support contract No. 2018/193), the Keilla Group, the Laboratory of Technology of Forest Products of the Federal Rural University of Amazonia (UFRA, Brazil), the Multiuser Laboratory of Biomaterials and Biomass Energy of the Federal University of Lavras (UFLA), Brazil), and the Embrapa Eastern Amazon for research support and funding.

## **References**

- ABNT (2017) Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14929: Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos: método por secagem em estufa. Rio de Janeiro
- ABNT (2003) Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941: Madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro
- Amaral EA, Santos LM, Costa EVS, et al (2020) Estimation of moisture in wood chips by near infrared spectroscopy. *Maderas Cienc y Tecnol* 22:291–302. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2020005000304>
- Bowyer JL, Shmulsky R, Haygreen JG (2003) *Forest products and wood science: an introduction*. Iowa State Press, Iowa, USA
- Brazil (2012) Ministério do Meio Ambiente. Lei N° 12.727, de 17 de Outubro de 2012.

- Dipõe sobre a proteção da vegetação nativa. Diário Oficial da União, Brazil
- Brereton RG (2003) *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, Chichester. John Wiley & Sons
- Costa EVS, Rocha MFV, Hein PRG, et al (2018) Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density. *J Near Infrared Spectrosc* 26:106–116. <https://doi.org/10.1177/0967033518757070>
- Fortaleza AP, Nascimento Filho JJP, Ceretta RPS, et al (2019) Forest species biomass for the production of charcoal. *Ciência Florest* 29:1436–1451. <https://doi.org/10.5902/1980509831639>
- 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. <https://doi.org/10.1255/jnirs.833>
- Husch B, Miller CI, Beers TW (1972) *Forest mensuration*. Ronald Press, New York
- Igné B, Hossain MN, Drennen JK, Anderson CA (2014) Robustness considerations and effects of moisture variations on near infrared method performance for solid dosage form assay. *J Near Infrared Spectrosc* 22:179–188. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1097>
- Lima MDR, Patrício EPS, Barros Junior UO, et al (2020a) Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon. *Biomass and Bioenergy* 140:105660. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105660>
- Lima MDR, Patrício EPS, Barros Junior UO, et al (2021) Colorimetry as a criterion for segregation of logging wastes from sustainable forest management in the Brazilian Amazon for bioenergy. *Renew Energy* 163:792–806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.078>
- Lima MDR, Simetti R, Assis MRD, et al (2020b) Charcoal of logging wastes from sustainable forest management for industrial and domestic uses in the Brazilian Amazonia. *Biomass and Bioenergy* 142:. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105804>
- Nascimento CC, Brasil MM, Nascimento CS, Barros SVS (2017) Estimation of the basic density of wood *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers by near infrared spectroscopy.

- Ciência da Madeira 8:42–53. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p42-53>
- Nascimento CS, Nascimento CC, Araújo RD, et al (2021) Characterization of technological properties of matá-matá wood (*Eschweilera coriacea* [DC.] S.A. Mori, *E. odora* Poepp. [Miers] and *E. truncata* A.C. Sm.) by Near Infrared Spectroscopy. *iForest - Biogeosciences For* 14:400–407. <https://doi.org/10.3832/ifor3748-014>
- Nisgoski S, Klock U, Batista FRR, et al (2016) Use of NIR for trees discrimination in different fertilizations based on wood and bark spectra. *Ciência da Madeira* 7:100–110. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v7n2p100-110>
- Numazawa CTD, Numazawa S, Pacca S, John VM (2017) Logging residues and CO<sub>2</sub> of Brazilian Amazon timber: two case studies of forest harvesting. *Resour Conserv Recycl* 122:280–285. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.02.016>
- 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. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>
- Oliveira JT da S, Hellmeister JC, Tomazello Filho M (2005) Variation of the moisture content and specific gravity in the wood of seven eucalypt species. *Rev Árvore* 29:115–127. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000100013>
- Pará (2015) Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade. Instrução Normativa 05, de 10 de Setembro de 2015. Dispõe sobre procedimentos técnicos para elaboração, apresentação, execução e avaliação técnica de Plano de Manejo Florestal Sustentável – PMFS nas florestas. Diário Oficial do Estado, Brazil
- Pasquini C (2003) Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J Braz Chem Soc* 14:198–219. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>
- Pereira AA, Lima MDR, Patrício EPS, et al (2020) Grouping of wood residues from sustainable forest management aiming at bioenergy generation. *Sci For* 48:1–14. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n127.01>
- Protásio TP, Lima MDR, Scatolino MV, et al (2021) Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of Eucalyptus clones from Brazilian energy forests. *Renew Energy* 164:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.057>
- Santos LM, Amaral EA, Nieri EM, et al (2021) Estimating wood moisture by near infrared

- spectroscopy: testing acquisition methods and wood surfaces qualities. *Wood Mater Sci Eng* 16:336–343. <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1768143>
- Schimleck LR, Matos JLM, Trianoski R, Prata JG (2018) Comparison of methods for estimating mechanical properties of wood by NIR spectroscopy. *J Spectrosc* 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/4823285>
- 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. <https://doi.org/10.1255/jnirs.955>
- Silva GA, Mendes LM, Calegário N, et al (2006) Estimate of the equilibrium moisture content of wood panels. *Sci For* 23–29
- Souza AP, Mota LL, Casavecchia BH, et al (2020) Annual variation of the equilibrium moisture content and the color of Amazonian woods submitted to field trials. *Ciência da Madeira* 10:223–235. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n3p223-235>
- ter Steege H, Hammond DS (2001) Character convergence, diversity , and disturbance in Tropical Rain Forest in Guyana. *Ecology* 82:3197–3212. <https://doi.org/10.2307/2679844>
- Watai LT (1991) Personal communication
- Yonenobu H, Tsuchikawa S (2003) Near-infrared spectroscopic comparison of antique and modern wood. *Appl Spectrosc* 57:1451–1453. <https://doi.org/10.1366/000370203322554635>
- Yu Z-T, Xu X, Fan L-W, et al (2011) Experimental measurements of thermal conductivity of wood species in China: effects of density, temperature, and moisture content. *For Prod J* 61:130–135. <https://doi.org/10.13073/0015-7473-61.2.130>
- Zanuncio AJV, Carvalho AG, Silva LF, et al (2015) Predicting moisture content from basic density and diameter during air drying of Eucalyptus and corymbia logs. *Maderas Cienc y Tecnol* 17:335–344. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000031>

**ARTIGO 2 – CLASSIFYING WASTE WOOD FROM AMAZONIAN SPECIES BY  
NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS) TO IMPROVE CHARCOAL  
PRODUCTION**

Artigo publicado na revista Renewable Energy

DOI: [10.1016/j.renene.2022.05.048](https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.048)

## **Classifying waste wood from Amazonian species by near-infrared spectroscopy (NIRS) to improve charcoal production**

Michael Douglas Roque Lima<sup>1\*</sup>, Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>1</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>1</sup>, Lina Bufalino<sup>2</sup>, Ananias Francisco Dias Júnior<sup>3</sup>, Thiago de Paula Protásio<sup>4</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Lavras – UFPA, Department of Forest Science, Lavras, Zip code 37200-900, Minas Gerais, Brazil

<sup>2</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Agrarian Science Institute, Belém, Zip code 66077-901, Pará, Brazil

<sup>3</sup>Federal University of Espírito Santo – UFES, Wood and Forestry Science Department, Jerônimo Monteiro, Zip code 29550-000, Espírito Santo, Brazil

<sup>4</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Parauapebas, Zip code 68515-000, Pará, Brazil

**Abstract:** Solutions to differentiate wood wastes in the storage yard of a charcoal production unit in Amazonia, where identification is often mistaken due to broad morphological similarity of species, can improve the efficiency of the carbonization process. This study aimed to develop multivariate models to quickly identify the wood wastes of 12 tropical species based on the spectral signature in the near-infrared (NIR) region, to improve the control of raw material used in charcoal production. The spectral data were subjected to principal component analysis (PCA) and partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA). Spectra acquired from the transverse surface of the wood yielded clearer clusters in the PCA score plot. However, the PLS-DA model fitted with the first derivative of the spectra measured on the radial surface of the wood showed the highest rate of correct classification (97.9%) of the 12 species. Thus, the results proved that the technique is reliable and fast for differentiating wood from branches of several species native to Amazonia, especially to group similar wood species for charcoal production.



**Keywords:** Waste biomass. Spectra. PLS-DA model. Amazonian wood. Bioenergy. Artificial intelligence

## 1. Introduction

The use of wood wastes is an important alternative for sustainable energy production, especially with the increase in world population and corresponding growth of energy demand, increase in CO<sub>2</sub> emissions, and climate change promoted by the burning of fossil fuels [1,2]. The use of waste is a way to diversify the world energy mix, reduce dependence on fossil fuels, increase energy security, and improve quality of life [3]. Wood waste is a sustainable source of energy because it has neutral carbon emissions, that is, the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emitted on combustion of biomass is taken up by new plant growth, resulting in zero net emissions [4,5]. Wood waste comes from different sources, such as sustainable forest management (SFM) enterprises [6–9], sawmills [10], furniture manufacturers [11], panel board producers [12,13], and construction, demolition [14], and pruning activities [15]. As a consequence, it is highly heterogeneous biomass in terms of its technological properties.

Several studies have examined the use of wood wastes for energy generation. Edo et al. investigated the variability of wood wastes from an industrial heating plant for nine years [16]. Moreno and Font [11] presented complete characterization of furniture waste wood for energy use. Huron et al. [17] classified various wood wastes from a recycling center in Goncelin (France), focusing on the combustion process. Other studies have demonstrated the suitability of wood waste as a raw material in combustion units [18,19]. Wood wastes from SFM in Amazonia were grouped through principal component analysis, which considered the physical, chemical, and energy characteristics of the woods [6]. Through the near-infrared (NIR) spectroscopy, Mancini and Rinnan [13] investigated the heterogeneity of waste wood from a panel board factory located in northern Italy.

SFM is an essential legal tool for authorization to produce wood and non-wood products in Brazilian Amazonia. The specific activity of harvesting trees must follow the Reduced Impact Logging (RIL) guidelines. This model ensures sustainable exploitation, in contrast to predatory logging in Amazonia, which causes several environmental risks,

including species extinction. A business opportunity that has aroused attention regarding SFM is the use of wood wastes, usually composed of branches, remainders of tree trunks and buttress roots [20]. The literature demonstrates significant generation of wastes ( $137.18 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) from certified logging under SFM in Amazonia [21]. Each ton of wood logs removed according to RIL to produce sawn and laminated wood generates about 2.14 tons of waste [9]. Most forest owners or entrepreneurs store the naturally heterogeneous wastes within the forests they manage [6], even though these materials are promising inputs for thermal energy production [22,23]. The use of these wood wastes for energy generation would increase the sustainability of SFM and contribute to control the illegal wood trade in the charcoal chain, while also diversifying the national energy mix.

The high number ( $\geq 70$ ) of different species and corresponding large variability of wood properties corroborates the need for segregation into groups to maximize proper energy use and optimize forest resources. Consequently, carbonization could be performed based on the woods of the same species [24], a target property (e.g., density, total lignin and/or total extractives), multivariate groups that consider various wood properties [6], or parts of the tree (branches, trunks, and buttress roots). Whichever method is chosen for waste segregation, biomass needs correct discrimination during the daily activities, which currently is based on the common names assigned by experienced employees.

In daily work, a single species often receives various common names, with regional variations, while a single common name often designates several species [25]. The organoleptic properties of the wood are the leading cause of this complexity in identifying species [26]. Most methods for species determination are time-consuming and require special knowledge and in-depth training in wood histology and anatomy [27]. Automated identification systems would have attractive advantages in monitoring illegal logging and trade in protected species, as well as in the separation of wood wastes from SFM enterprises for charcoal production. An alternative is the use of nondestructive techniques such as near-infrared spectroscopy (NIRS), with the data obtained directly from the material surface.

NIRS is a fast analytical technique used in many applications (manufacture of pharmaceuticals, food, livestock feed, petrochemicals and biofuels; clinical testing; environmental studies; and forestry management) [28]. This technique can be applied on

industrial scale to monitor and classify lignocellulosic materials, such as wood, based on morphological, chemical, physical and mechanical properties [29]. Furthermore, NIRS is a reliable and inexpensive method with great potential to differentiate wood of forest species [30–32].

In particular, NIRS has shown the potential to separate wood species based on light transmission properties inside the wood. Light absorption is primarily related to chemical components, whereas light scattering is influenced mainly by physical characteristics [33]. Thus, light scattering patterns can positively influence the classification of wood wastes from Amazonia through spectrometry. The NIRS technique has shown the potential to discriminate or classify wood from different Brazilian biomes, such as Amazonia [27,34,35], Atlantic Forest [36,37], Caatinga [38], and Cerrado [39], in addition to woods from Araucaria forests [40] and commercial plantations [41].

Despite the many applications of NIRS, it is necessary to expand the use of this tool to evaluate wood wastes from various species under industrial and field conditions, to differentiate and classify them for charcoal production, especially in Amazonia, where SMP enterprises generate high amounts of waste from various native species [9]. Lima et al. [6] demonstrated a wide range of wood basic density values ( $0.525\text{--}0.895\text{ g cm}^{-3}$ ), total extractives (1.8–17.9% of dry mass), and total lignin (30.2–38.1% of extractive-free dry mass) of wood wastes from 20 species native to Amazonia. High-density wood results in denser and more resistant charcoal [7]. The high content of lignin and total extractives present in wood positively influence the gravimetric yield of charcoal [42,43]. Thus, the carbonization of waste should be based on grouping of species with similar physical and chemical properties. Despite this, it is necessary to have strategies to separate the species under operational conditions, because the carbonization of unknown and different species can negatively affect the efficiency of the conversion process. The use of NIRS can homogenize the quality of the raw material and improve the control of carbonization, process yield, and quality of the charcoal.

NIRS can also be applied by authorities for licensing of charcoal production. If wood from trees not authorized for cutting is found in waste storage yards, it suggests illegal production. Thus, NIRS is a promising tool to control the illegal trade in wood species from Amazonia.

The scientific question of this study was: How accurate are multivariate models calibrated with spectral data obtained in the NIR region to discriminate wood wastes of different tropical species produced in SFM enterprises? Since tropical species have many traits that are distinct from other species, NIRS is probably sensitive to the differences in their technological properties and can distinguish wood wastes for charcoal production and efficient use of natural resources. Thus, the objective of this study was to develop multivariate models to quickly identify wood wastes from 12 native species based on their NIR spectral signatures to improve the control of raw material for charcoal production. Once the potential of NIR to accurately distinguish these wastes from tropical woods has been proven, we believe it can be used to segregate wood species in the field, where identification is very difficult and often incorrect, given the morphological similarity of various native species.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Origin of wood wastes**

Wood wastes, especially branches, came from the waste storage yard of the charcoal production unit of the Rio Capim Farm (UPC Rio Capim in Portuguese) (coordinates: 3° 30' and 3° 45'S - 48° 30' and 48° 50'W; altitude around 87 m), municipality of Paragominas, Pará state, Brazil. This unit belongs to the Keilla Group and operates under a license provided by the Pará State Secretariat of Environment and Sustainability (SEMAS, in Portuguese). Currently, the charcoal output of UPC Rio Capim supplies the steel complex of the Carajás region, located in the states of Maranhão and Pará.

According to the National Meteorology Institute (<https://portal.inmet.gov.br/>), the monthly average temperature and relative humidity of Paragominas in the sampling period (October 2020) were 29.9 °C and 53.6%, respectively [44].

### **2.2. Sampling and botanical identification of the wastes**

Based on the study of Lima et al. [6], a total of 12 tropical species (Table 1) were selected for this study. Following the classification of Csanády et al. [45], the species

showed low ( $0.300\text{-}0.500\text{ g cm}^{-3}$ ), medium ( $0.500\text{-}0.750\text{ g cm}^{-3}$ ), or high ( $0.750\text{-}1.000\text{ g cm}^{-3}$ ) density, representing the density ranges reported in the literature for tropical Amazonian species [8]. Basic density is an important property used in wood qualification for charcoal production, because it has a positive relationship (directly proportional) with the charcoal bulk density [7].

Table 1  
List of native Amazonian species selected for the study.

Scientific name	Family	Common name	Code
<i>Dinizia excelsa</i> Ducke	Fabaceae	Angelim-vermelho	AN
<i>Manilkara</i> sp.	Sapotaceae	Maçaranduba	MC
<i>Licania</i> sp.	Chrysobalanaceae	Casca-seca	CS
<i>Pouteria</i> sp.	Sapotaceae	Guajará-cinza	GC
<i>Eschweilera</i> sp.	Lecythidaceae	Matamatá	MT
<i>Caryocar</i> sp.1	Caryocaraceae	Piquiá	PQ
<i>Caryocar</i> sp.2	Caryocaraceae	Pequiarana	PA
<i>Pseudopiptadenia suaveolens</i> (Miq.) J.W.Grimes	Fabaceae	Timborana	TB
<i>Tapirira guianensis</i> Aubl.	Anacardiaceae	Tapiririca	TP
<i>Parkia</i> sp.	Fabaceae	Fava-branca	FV
<i>Simaba guianensis</i> (Aubl.) Engl.	Simaroubaceae	Marupá-amarelo	MP
<i>Brosimum gaudichaudii</i> Trécul	Moraceae	Inharé	IN

Twelve pieces of waste wood (one per species) were identified and selected in the storage yard. They were marked in the piles assisted by a botanical identifier. The wastes were removed and sectioned into six wood logs per species, from which 30 and 20 cm thick disks were taken from each log for spectral acquisition and identification based on the samples of the collection of the Botany Laboratory, Embrapa - Eastern Amazon, located in Belém, the capital of Pará. A total of 72 wood samples per species were produced, measuring 4 cm (length) x 4 cm (thickness) x 3 cm (width) (Fig. 1).

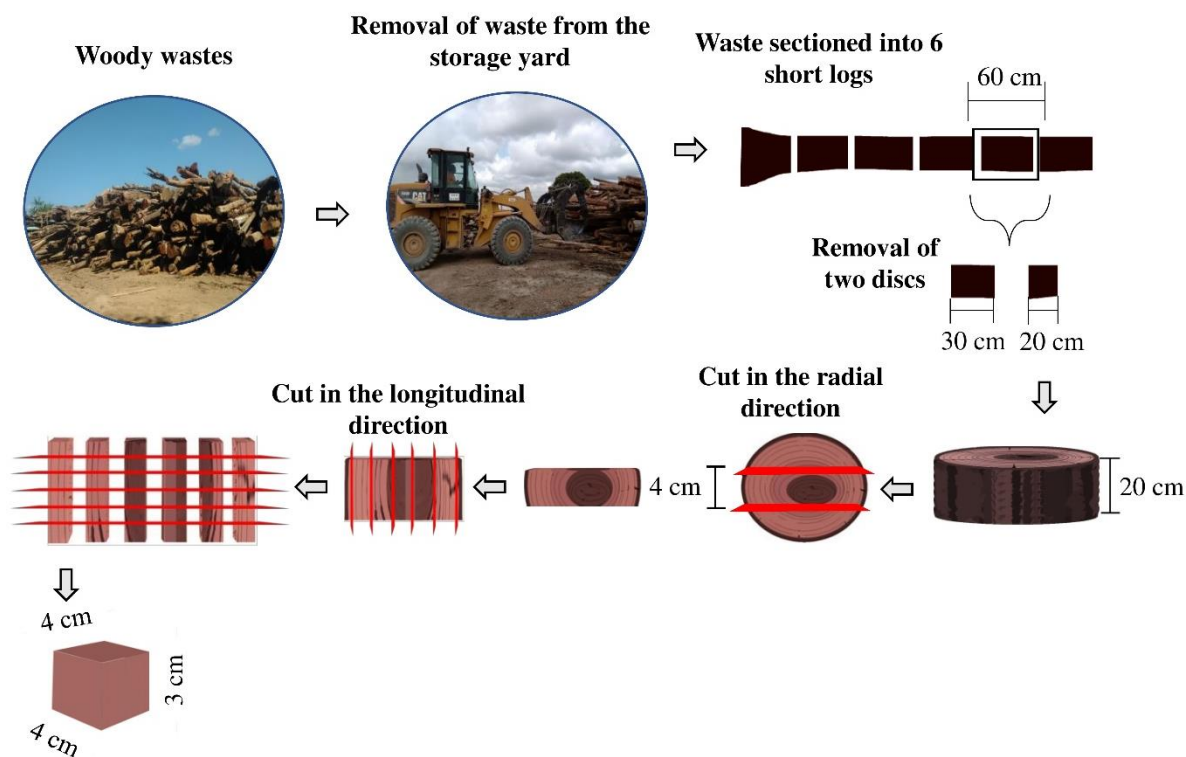


Fig. 1. Experimental setup.

### 2.3. Acquisition of spectra in the NIR region

The samples were first lightly processed in an electric sander with 50-, 80-, and 100-grit sandpaper to eliminate the chainsaw cut marks and standardize the texture before spectral acquisition. Subsequently, wood samples were kept in a room at approximately 20 °C and 65% RH. Under these conditions, the wood samples reached equilibrium moisture of approximately 12% (dry basis).

The readings were performed in diffuse reflectance mode with a Bruker Fourier-transform spectrometer (model MPA, Optik GmbH, Ettlingen, Germany) equipped with an integrating sphere and an optical fiber.

The spectral data were obtained using the program OPUS version 7.5. NIR spectra were recorded between 12,500 and 3,600  $\text{cm}^{-1}$  with resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$ . Only the spectral range between 9,000 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  was considered for the analysis (each spectrum consisted of 1,300 absorption values). A sintered gold standard was used as background before NIR recordings. The background was performed through the integrating sphere in

the reference window from a circular area of 10 mm in diameter. This step was performed at the beginning of the analysis and every 72 spectral recordings, which corresponded to the number of wood samples per species. The spectra were sequentially collected from the radial and transverse surfaces, in the central region of each wood sample. NIR spectra from the wood samples were obtained using an average of 16 scans of each surface (transverse and radial). Thus, each spectrum represented an average of 16 scans.

#### 2.4. Statistical analysis of spectral data

Principal component analysis (PCA) and partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA) were performed on the spectral signatures of the woods by using the free software Chemoface version 1.61 [46]. PCA was carried out to explore the data preliminarily, evaluate the dependence of the data through clustering, and verify the spectral similarity between wood species. PLS-DA was carried out to classify the wood samples by species through cross-validation and external set validation.

PLS-DA is a linear regression method based on all spectral information, used for group classification, which combines the properties of PLS regression with the discrimination power of a classification technique [47]. PLS-DA models correlate spectral variables (X) with defined classes (Y) in an attempt to maximize the covariance between the two types of variables. More details about PLS-DA can be found in the study by Brereton and Lloyd [48].

In our study, classes (Y) were defined as a function of the number of species, totaling 12. AV (*D. excelsa*), CS (*Licania* sp.), MC (*Manilkara* sp.), PQ (*Caryocar* sp.1), PA (*Caryocar* sp.2), TB (*P. suaveolens*), MT (*Eschweilera* sp.), IN (*B. gaudichaudii*), FB (*Parkia* sp.), MP (*S. guianensis*), TP (*T. guianensis*), and GC (*Pouteria* sp.) were the defined classes. Dummy binary variables were defined to indicate whether the wood sample belonged to a certain class of species. The value 0 or 1 was assigned to all the samples in each class. When a sample was deemed to belong to that category, the value 1 was assigned, and when the sample did not belong to that category, the value 0 was assigned. The dummy codes assigned through the PLS-DA for the 12 sample groups were: AV (1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), CS (0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), MC (0, 0, 1, 0, 0, 0,

0, 0, 0, 0, 0, 0), PQ (0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), PA (0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), TB (0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), MT (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0), IN (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0), FB (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0), MP (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0), TP (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0), and GC (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1). The models were developed with 10 latent variables (LV). Initial tests indicated that this number of LVs minimized the root mean standard error and maximized the coefficient of determination. Preliminary partial least squares regression (PLS-R) models were built to estimate continuous values in each category (12 species). Thus, a continuous value was estimated for each sample from the 12 predictive models. The model whose estimate presented the highest value indicated the category the sample belonged to. The models were compared by the coefficient of determination of cross-validation leave-one-out ( $R^2_{cv}$ ) and prediction ( $R^2_p$ ), root mean standard error ( $RMSE_{CV}$  or  $RMSE_p$ ), success, and graphical representation of predicted and measured values. Confusion matrices were prepared, where the percentages of errors and hits were gathered after testing the model generated by the PLS-DA analysis of the wood surface.

The models were fitted using mathematically treated and raw spectral data. For better visualization and elimination of the noise from the spectra, the data were treated by taking their first- (1d) and second-order derivatives (2d) (second-order polynomial with 15 points on each side). These pre-treatments were used because they are the most common in processing spectral data in wood discrimination studies [34,37,49–55]. The first and second derivatives were applied according to the Savitsky-Golay algorithm (15-point filter and a second-order polynomial) [56] to improve the signal. It is a method for numerical derivation of a vector that includes a smoothing step. Derivatives have the ability to remove additive and multiplicative effects in the spectra and reduce the baseline offset [32]. The first derivative removes only the baseline; the second-order derivative removes both baseline and linear trend [57].

A spectral recording of the radial surface of a wood sample from *Manilkara* sp. proved to be discrepant in relation to the others. This outlier was identified from studentized residuals and a leverage value plot.

The dataset was divided into a calibration set and a validation set. Then, 862 spectral data points were used to fit models, with validation by the external (test set) and



cross (leave-one-out) methods (Table 2). Considering the external validation method, approximately 70% of the spectral data composed the calibration set, while 30% concerned the validation set for model fit. Like Costa et al. [58], we selected samples manually to ensure homogeneity between the calibration/cross-validation and external validation sets. The separation of the samples between the calibration and validation sets consisted of organizing the data considering the spectral acquisition surfaces, and then two samples were selected for every three samples for the calibration. Thus, more uniform sets were obtained, with better variability control. The calibration set was used to build the predictive models, while the validation set was used to validate the developed models. Regarding the cross-validation method, the entire dataset was used in the calibration and validation of the model.

Table 2  
The number of near-infrared spectra in the calibration and prediction sets.

Validation method	Surface	Calibration set	Validation set	Outliers	Total
Cross-validation	Radial	861	861	1	861
	Transverse	862	862	0	862
Test set validation	Radial	574	287	1	861
	Transverse	575	287	0	862

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Spectra of native wood wastes in the NIR region

The untreated (Fig. 2A) and 1d-treated 1d (Fig. 2B) NIR spectra were obtained from the radial surface, by scanning with the integrating sphere (Fig. 2). Each spectrum represented the mean of the spectra obtained from several wood samples.

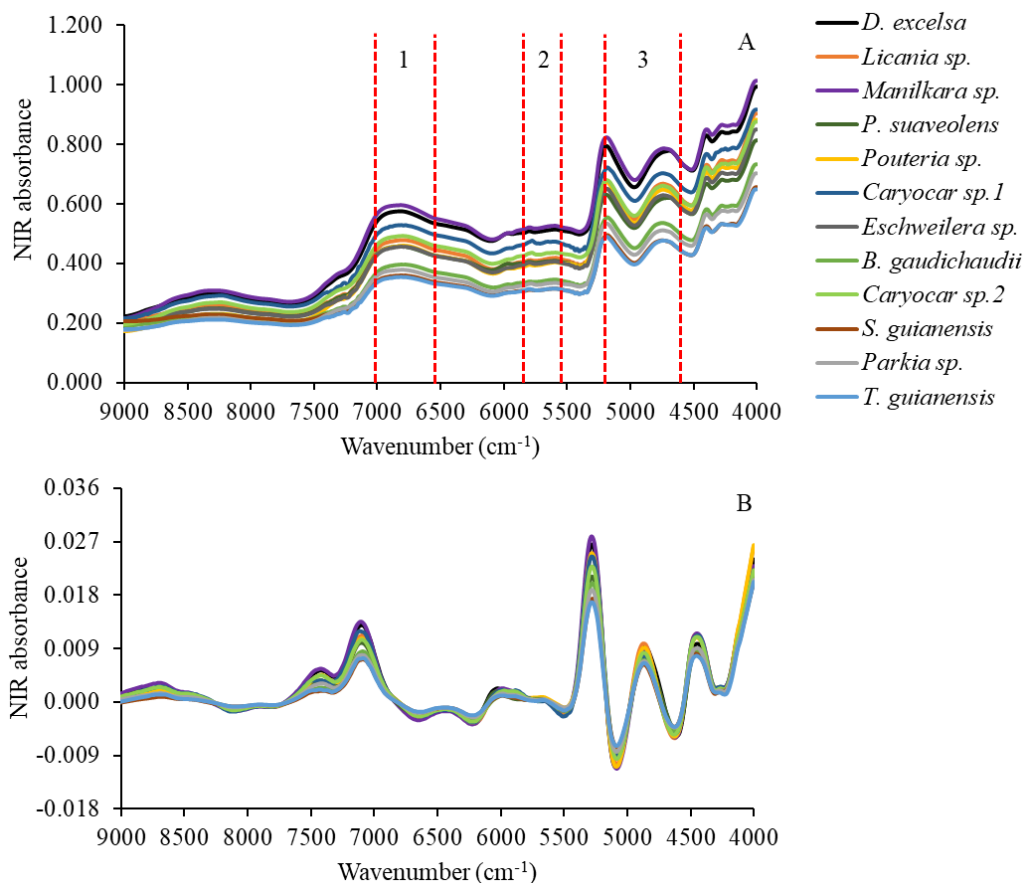


Fig. 2. Means of the untreated spectra (A) and spectra treated with the first derivative (B) from scans of the radial surface of the 12 Amazonian species

The spectra of the species were similar because cellulose is the major chemical component of wood. The differences in the spectra related to further variations in the chemical composition of the wood wastes are minor and usually undetectable by visual inspection [59]. Like Santos et al. [31], we chose some regions in the spectrum that were promising for species distinction, such as 6500 – 7000 (1), 5400 – 5900 (2), and 4600 – 5200 cm<sup>-1</sup> (3) (Fig. 2). In the aforementioned study [31], ranges 2 and 3 were considered to have potential to distinguish species of the genera *Ocotea*, *Nectandra*, *Roupala*, *Euplassa*, *Mezilaurus*, and *Aniba*. The second range highlighted in our study was also important to distinguish samples of four species native to Brazil of the *Myrtaceae* genus [40]. The range of 6500 – 7000 cm<sup>-1</sup> is associated with amorphous and crystalline regions of cellulose. Wavenumbers between 5400 – 5900 cm<sup>-1</sup> are correlated with cell wall components, mainly cellulose, along with lignin and hemicellulose. In addition to the structural components of the cell wall, the bands located between 4600 and 5200 cm<sup>-1</sup> are related to extractives [60].

### 3.2. Principal component analysis

The principal component analysis score plots revealed the spectral variability of the radial and transverse surfaces of the tropical species (Fig. 3). The cumulative variance of the raw spectral data of the radial surfaces of PC1 (99.90%) and PC2 (0.07%) totaled 99.97% (Fig. 3A). Regarding the transverse surfaces, the first two principal components explained 99.94% of the variability of the raw spectral data, in which PC1 explained 99.81% and PC2 explained 0.13% (Fig. 3B). The untreated data obtained from both surfaces showed clustering trends for *Pouteria* sp., *D. excelsa*, *Parkia* sp., and *T. guianensis*. The same behavior occurred when pre-processing the data with 1d and 2d. The 1d data were better at distinguishing species, both on the radial (Fig. 3C) and transverse (Fig. 3D) surfaces, than the 2d data (Figs. 3E and 3F). However, the transverse surfaces showed clearer clusters.

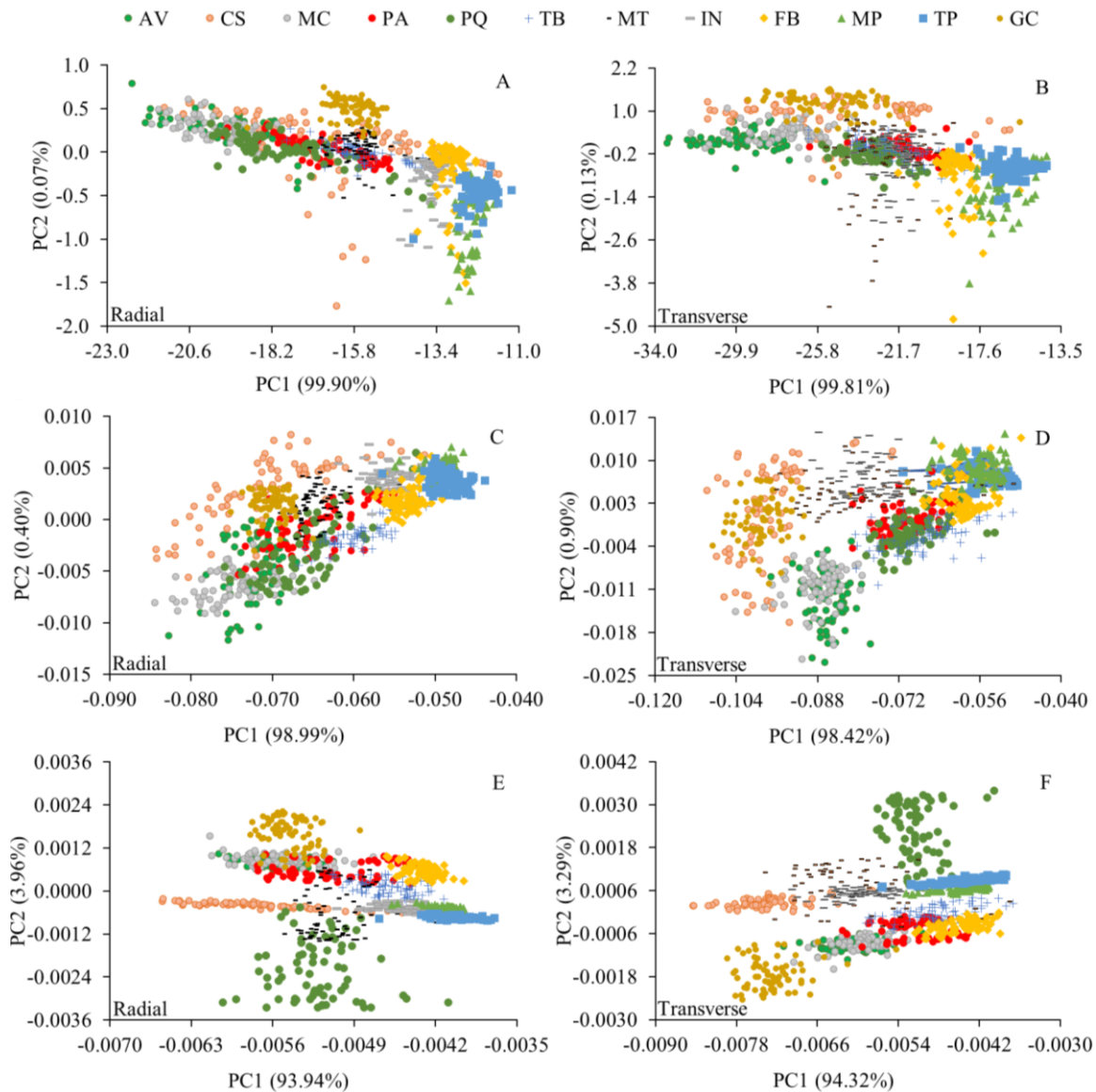


Fig. 3. Principal component analysis scores of spectral data obtained in the radial (A - raw spectra; C - spectra treated with the first derivative; and E - spectra treated with the second derivative) and transverse surfaces (B - raw spectra; D - spectra treated with the first derivative; and F - spectra treated with the second derivative) of wood wastes from 12 species native to Amazonia, where: AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens*, and MT = *Eschweilera* sp.

Santos et al. [50] suggested that the anatomical arrangement of the cell elements of wood explains the greater contribution of PC1. The chemical constitution of the wood also influences the variance values of the latent variables. Some regions in the spectrum have a greater influence on species differentiation based on PCA. Vieira et al. [40] evaluated four wood species (*Campomanesia xanthocarpa*, *Eugenia pyriformis*, *Myrcia retorta*, and *Plinia*

*peruviana*) of the Myrtaceae family. The authors found that the range 6000 – 5970  $\text{cm}^{-1}$  (associated with hemicelluloses and extractives) and the wavenumber 4438  $\text{cm}^{-1}$  (associated with cellulose, hemicelluloses, and lignin) were the most important for PC1. We found the following wavenumbers to be decisive in PC2: 6000  $\text{cm}^{-1}$  (hemicelluloses), 5915  $\text{cm}^{-1}$  (lignin), 5869  $\text{cm}^{-1}$  (cellulose), 4422  $\text{cm}^{-1}$  (lignin), 4341  $\text{cm}^{-1}$  (cellulose), and the region from 4394 to 4374  $\text{cm}^{-1}$  (cellulose). Adi et al. [61], evaluating woods from species of the genus *Shorea*, reported that the bands 5800  $\text{cm}^{-1}$  (associated with hemicelluloses) and 5980  $\text{cm}^{-1}$  (associated with lignin) had the greatest influence on PC1 and PC2, respectively. These results demonstrated that the NIR is sensitive to the chemical composition of wood and therefore is also decisive in the differentiation of species through the analysis of spectral data with the PCA technique.

The 1d-treated transverse surface data were separated into four groups of similar species. *Licania* sp. and *Pouteria* sp. formed group 1; *B. gaudichaudii* and *Eschweilera* sp. formed group 2; *Manilkara* sp. and *D. excelsa* formed group 3; and *P. suaveolens*, *Caryocar* sp.2, *Parkia* sp., *Caryocar* sp.1, *S. guianensis*, and *T. guianensis* formed group 4. The treatment of spectral data with derivative techniques reduces the measurement variations and allows for much better differentiation of all characteristic bands. In particular shoulders on peaks become more separated than in the original spectra [62]. This explains the better groupings reported from data treated with 1d.

A study conducted by Lima et al. [63] proposed multivariate groupings of wood wastes from 20 species native to Amazonia based on colorimetric (lightness, green/red axis, blue/yellow axis, chroma, and hue angle), physical (basic density and moisture), chemical (total extractives and lignin), and energy (energy density) properties through PCA. The authors classified *Manilkara* sp. (common name: maçaranduba) and *D. excelsa* in the same group, confirming that these woods are similar. In terms of color, *Manilkara* sp. and *D. excelsa* presented purplish-brown coloration. In the same study, the species *P. suaveolens*, *Caryocar* sp.1 (common name: piquiá), and *Caryocar* sp.2 (common name: pequiarana) also formed a group.

In our study, the scores were much closer when the data came from the radial section, indicating that the wood wastes were more similar regarding morphological characteristics in the radial section than in the transverse section. The greater dispersion of

scores on the transverse surface is related to the large volume of cell wall information obtained on this surface. The penetration of NIR radiation in the transverse surface is deeper, with the fibers acting as light tubes, leading to a greater volume of evaluated wood [49].

### 3.3. Cross-validation of species classification models

The PLS-DA models adjusted to identify the 12 Amazonian species produced noteworthy results. The models fitted with radial and transverse surfaces data achieved 92.7 to 97.9% correct classifications (Table 3). This variability is considered suitable, so both surfaces can be used for spectral acquisition to differentiate wood wastes. The model fitted with the 1d-treated radial surface data achieved the highest percentage of correct classifications (97.9%). The 2d-treated radial data presented a slightly inferior result because the correct predictions of the samples of *B. gaudichaudii* decreased.

Table 3  
Summary of correct wood classifications through PLS-DA analysis and cross-validation method, considering the spectra acquisition surface and the mathematical pre-treatment used.

Species	Radial (10 LVs)						Transverse (10 LVs)					
	NT		1d		2d		NT		1d		2d	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
<i>D. excelsa</i>	65	90.3	71	98.6	72	100.0	70	97.2	71	98.6	72	100.0
<i>Licania</i> sp.	67	93.1	72	94.4	68	94.4	59	81.9	72	100.0	72	100.0
<i>Parkia</i> sp.	66	91.7	54	94.4	72	100.0	60	83.3	54	75.0	65	90.3
<i>Pouteria</i> sp.	71	98.6	70	98.6	72	100.0	71	98.6	70	97.2	71	98.6
<i>T. guianensis</i>	71	100.0	71	100.0	71	100.0	71	100.0	71	100.0	71	100.0
<i>B. gaudichaudii</i>	67	93.1	68	93.1	59	81.9	72	100.0	68	94.4	63	87.5
<i>M. elata</i>	69	97.2	72	97.2	69	97.2	72	100.0	72	100.0	72	100.0
<i>S. guianensis</i>	60	83.3	72	100.0	72	100.0	66	91.7	72	100.0	72	100.0
<i>Caryocar</i> sp.1	72	100.0	72	100.0	72	100.0	72	100.0	72	100.0	72	100.0
<i>Caryocar</i> sp.2	63	88.7	68	98.6	71	100.0	53	74.6	68	95.8	69	97.2
<i>P. suaveolens</i>	65	90.3	71	100.0	72	100.0	70	97.2	71	98.6	71	98.6
<i>Eschweilera</i> sp.	68	94.4	47	100.0	72	100.0	63	87.5	47	65.3	62	86.1
Mean	--	93.4	--	97.9	--	97.8	--	92.7	--	93.7	--	96.5

Where: LV = latent variable, NT = no treatment, 1d = first derivative, 2d = second derivative.

In the transverse section, the model that used 2d-treated data performed better in differentiating species, with 96.5% correct classification. These results indicate that taking

the first and second derivatives of the spectral data improved the signal quality of the NIR spectra, which allowed suitable species classification by PLS-DA.

Pace et al. [37] evaluated spectral data of 12 species native to the Atlantic Forest biome in Brazil (*Senegalia polyphylla*, *Astronium graveolens*, *Amburana cearensis*, *Basiloxylon brasiliensis*, *Astronium concinnum*, *Dalbergia nigra*, *Cordia trichotoma*, *Pachira endecaphylla*, *Paubrasilia echinata*, *Aspidosperma pyricollum*, *Pterocarpus rohrii*, and *Bowdichia virgilioides*). The authors cross-validated a PLS-DA model that reached a mean percentage of correct classification of 93.2% for raw spectral data obtained on the transverse surface. Although this model achieved a result above 90%, the use of mathematical treatment in these spectral data could have improved the performance of the PLS-DA model. Such accuracy was higher than that found for untreated data from the transverse surface (92.7%) of tropical woods analyzed here, but lower than that provided by 2d-treated data (96.5%).

Overall, of the 861 samples analyzed by cross-validation, the model derived from the 1d-treated radial surface correctly classified 843 wood samples (97.9%, Table 4). It only mistakenly classified 18 samples of the species *D. excelsa* (one), *Licania* sp. (four), *Parkia* sp. (four), *Pouteria* sp. (one), *B. gaudichaudii* (five), *Manilkara* sp. (two), and *Caryocar* sp.2 (one). Thus, the species that were confused most by the model were *Licania* sp., *Parkia* sp., and *B. gaudichaudii*. On the other hand, it provided 100% correct classification for *T. guianensis*, *S. guianensis*, *Caryocar* sp.1, *P. suaveolens*, and *Eschweilera* sp. In summary, the classification of native wood samples by the PLS-DA model using 1d-treated NIR spectra attained a high percentage of success, ranging from 93.1 to 100%, so the classification models are extremely efficient.

Table 4

Classification of wood samples by species through PLS-DA using cross-validation and a test set of spectral data of the radial surface treated with the first derivative.

Species	Classification of wood predicted by NIRS													Correct classification (10 LVs)		Total samples
	AV	CS	FB	GC	TP	IN	MC	MP	PA	PQ	TB	MT	n	(%)		
AV	71						1						71	98.6	72	
CS		68					1				2	1	68	94.4	72	
FB			68					4					68	94.4	72	
GC				71			1						71	98.6	72	
TP					71								71	100.0	71	
IN						67		5					67	93.1	72	
MC	2						69						69	97.2	71	
MP								72					72	100.0	72	
PA							1		70				70	98.6	71	
PQ										72			72	100.0	72	
TB											72		72	100.0	72	
MT												72	72	100.0	72	
Overall classification													843	97.9	861	

Where: AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens*, and MT = *Eschweilera* sp.

The similarity of physical properties among species, such as basic density, possibly contributed to the wrong classifications of the model. Samples of *D. excelsa*, *Licania* sp., and *Pouteria* sp. mistakenly predicted as from *Manilkara* sp.; samples of *Parkia* sp. predicted as *S. guianensis*; and samples of *Licania* sp. predicted as *Manilkara* sp., *P. suaveolens*, and *Eschweilera* sp., support this hypothesis. On the other hand, the samples of *B. gaudichaudii* and *S. guianensis* may have similar chemical constitutions since their basic densities greatly differ. The literature demonstrates scientific gaps related to the chemical properties of these species. On the other hand, similar woods of the same family and botanical genus of the species *B. gaudichaudii* and *S. guianensis* were previously described. Corrêa and Ribeiro [64] reported contents of ash (AC), hot-water-soluble extractives (EXT), total lignin (Lig), and cellulose (Cel) for *Simarouba amara* (commercial name = Marupá) of 0.30, 0.90, 32.7, and 50.40%, respectively. The genera *Simarouba* and *Simara* are part of the Simaroubaceae family and are considered very close, differing mainly in the folioles and flowers [65]. Corrêa [66] described values of AC (0.35%), EXT (1.17%), Lig (28.16%), and Cel (50.68%) for *Brosimum parinarioides* wood (commercial name =



Amapá-doce). This demonstrates that possibly the woods of *B. gaudichaudii* and *S. guianensis* have similar chemical constitution.

The similarity of physical and chemical properties among species explains the incorrect classifications presented by the PLS-DA model. Santos et al. [31] found that PLS-DA models fitted with NIR spectral data mistakenly classified species commonly known as "Louro" (commercial name commonly given to several species of the botanical genera *Ocotea*, *Nectandra*, *Roupala*, *Euplassa*, *Mezilaurus*, and *Aniba*). The authors attributed the errors to the similarity of anatomical traits among the species.

Ramalho et al. [41] observed high degrees of correct classification of the native Brazilian wood species of *Cedrela* sp. (100%), *Apuleia* sp. (100%), *Aspidosperma* sp. (100%), and *Jacaranda* sp. (100%) by using a PLS-DA model calibrated with spectral data of the radial surface treated with the standard normal variate and 1d methods and submitted to cross-validation. Other studies corroborated that data from the radial surface differentiated species better [49,67]. In contrast to our results, Santos et al. [31] achieved better predictions (95.8-100.0%) with the PLS-DA model calibrated with transverse surface data to distinguish eight species of commercial Amazonian wood marketed as "Louro." Although our study showed that radial surface data were slightly better than transverse surface data for predicting species, both provided suitable spectra for species identification and waste separation under field conditions within the forest management context.

The classification of woods by the PLS-DA model using 2d -treated NIR spectra of the transverse surface showed high percentages of correct classifications – between 86.1% (*Eschweilera* sp.) and 100% (*D. excelsa*, *Licania* sp., *T. guianensis*, *Manilkara* sp., *S. guianensis*, and *Caryocar* sp.1) (Table 5). In summary, the cross-validation method correctly classified 832 wood samples and mistakenly classified 30 samples, among them *D. excelsa* (two), *Parkia* sp. (four), *Pouteria* sp. (three), *T. guianensis* (three), *S. guianensis* (12), and *Caryocar* sp.2 (six). The species most confused by the model were *Parkia* sp., *B. gaudichaudii*, and *Eschweilera* sp., with correct classifications of 90.3%, 87.5%, and 86.1%, respectively.

Table 5

Classification of wood samples by species through PLS-DA using cross-validation and a test set of spectral data from the transverse surface treated with the second derivative.

Species	Classification of wood predicted by NIRS												Correct classification (10 LVs)		Total samples
	AV	CS	FB	GC	TP	IN	MC	MP	PA	PQ	TB	MT	n	(%)	
AV	72												72	100.0	72
CS		72											72	100.0	72
FB			65					1	6				65	90.3	72
GC			1	71									71	98.6	72
TP					71								71	100.0	71
IN						63		9					63	87.5	72
MC							72						72	100.0	72
MP								72					72	100.0	72
PA								2	69				69	97.2	71
PQ										79			72	100.0	72
TB	1										71		71	98.6	72
MT	1		3	3	3							62	62	86.1	72
Overall classification													832	96.5	862

Where: AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens*, and MT = *Eschweilera* sp.

The results showed that NIRS has good potential to segregate wood wastes of different species of Amazonia for energy purposes. The calibration of statistical models to identify species in lumber yards is an essential step for controlling raw material, and it affects the storage method and time of the raw material.

There are currently no waste classification models for carbonization of Amazonian woods, so species with different densities (that require different drying times) are stored in the same pile to dry and sent for carbonization together. The use of these woods can result in low energy efficiency of kilns and low quality of the bioreducer. Lima et al. [6] highlighted the need to segregate wood wastes considering their wide variation of physical and chemical properties. They reported that grouping woods with similar properties is more promising for energy generation. NIR technology can assist in segregating similar wastes in a charcoal production unit. As a result, improvements in charcoal quality are expected, which is essential for pig iron production by steel companies. The carbonization of similar woods can improve the productivity of brick kilns, charcoal yield, raw material consumption, conversion efficiency [63], product homogeneity, and sustainability due to lower emission of gases.

### 3.4. External validation of species classification models

The percentage of correct classification of the species studied with the external validation method is encouraging. The model calibrated with raw spectral data of the transverse surface reached correct classification percentage of 83.3% (Table 6). The other models showed correctness rates above 90%, especially the one calibrated with 2d-treated data from the radial surface, which stood out with 97.6% correct classification. The levels of correct species classification using spectra from the transverse surface increased (91.6%) by using 1d- and 2d-treated data. Once again, the radial surface showed better results than the transverse surface.

Table 6  
Summary of correct wood classifications through PLS-DA analysis and external test set, considering the spectra acquisition surface and the mathematical pretreatment used.

Species	Radial (10 LVs)						Transverse (10 LVs)					
	NT		1d		2d		NT		1d		2d	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
<i>D. excelsa</i>	23	95.8	24	100.0	24	100.0	23	95.8	24	100.0	24	100.0
<i>Licania</i> sp.	24	100.0	24	100.0	24	100.0	21	87.5	24	100.0	22	91.7
<i>Parkia</i> sp.	24	100.0	24	100.0	24	100.0	14	58.3	17	70.8	14	58.3
<i>Pouteria</i> sp.	24	100.0	23	95.8	24	100.0	24	100.0	24	100.0	24	100.0
<i>T. guianensis</i>	22	95.7	23	100.0	23	100.0	19	82.6	23	100.0	23	100.0
<i>B. gaudichaudii</i>	16	66.7	17	70.8	21	87.5	21	87.5	21	87.5	20	83.3
<i>M. elata</i>	21	87.5	22	91.7	22	91.7	24	100.0	24	100.0	24	100.0
<i>S. guianensis</i>	20	83.3	24	100.0	24	100.0	18	75.0	24	100.0	24	100.0
<i>Caryocar</i> sp.1	19	79.2	21	87.5	22	91.7	19	79.2	21	87.5	22	91.7
<i>Caryocar</i> sp.2	24	100.0	24	100.0	24	100.0	24	100.0	24	100.0	24	100.0
<i>P. suaveolens</i>	24	100.0	24	100.0	24	100.0	24	100.0	23	95.8	23	95.8
<i>Eschweilera</i> sp.	23	95.8	24	100.0	24	100.0	8	33.3	14	58.3	19	79.2
Mean	--	92.0	--	95.5	--	97.6	--	83.3	--	91.6	--	91.6

Where: LV = latent variable, NT = no treatment, 1d = first derivative, 2d = second derivative.

The cross-validation method (92.7 - 97.9%) was more accurate in classifying wood wastes in relation to the model validated with an external test set (83.3 - 97.6%). However, both methods showed positive results, indicating they can be used under operational conditions.

The confusion matrix of the model calibrated with the 2d-treated radial surface data showed that nine species (*D. excelsa*, *Licania* sp., *Parkia* sp., *Pouteria* sp., *T. guianensis*, *S. guianensis*, *Caryocar* sp.1, *P. suaveolens*, and *Eschweilera* sp.) had 100% correct

classification (Table 7). Only three species were confused by the model, but the percentage of correct classification was high, ranging from 87.5% (*B. gaudichaudii*) to 91.7% (*Manilkara* sp. and *Caryocar* sp.2). The model confused three samples of *B. gaudichaudii*, two of *Manilkara* sp., and two of *Caryocar* sp. 2.

Table 7

Classification of wood samples by species through PLS-DA using external validation and a test set of spectral data of the radial surface treated with the second derivative.

Species	Classification of wood predicted by NIRS												Correct classification (10 LVs)		Total samples
	AV	CS	FB	GC	TP	IN	MC	MP	PA	PQ	TB	MT	n	(%)	
AV	24												24	100.0	24
CS		24											24	100.0	24
FB			24										24	100.0	24
GC				24									24	100.0	24
TP					23								23	100.0	23
IN						21		2				1	21	87.5	24
MC	2						22						22	91.7	24
MP								24					24	100.0	24
PA	2								22				22	91.7	24
PQ										24			24	100.0	24
TB											24		24	100.0	24
MT												24	24	100.0	24
Overall classification													280	97.6	287

Where: AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens*, and MT = *Eschweilera* sp.

Despite the model confounding samples, the correctness levels can be considered suitable (87.5 – 91.7%), since the averages were close to 90%. Ramalho et al. [41] reported a model with a high percentage of success (86 to 100%) in classifying native (*Cedrela* sp., *Apuleia* sp., *Aspidosperma* sp., and *Jacaranda* sp.) and exotic (*Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*) woods. According to the authors, even with 86% correct predictions for *Apuleia* sp. wood, this model showed good classification efficiency.

The models fitted with transverse surface 1d- and 2d-treated data produced the best levels of correct classification of the species studied, approximately 91.6% (Table 8). The confusion matrix showed that 1d-treated data of seven species were 100% correctly identified. The other species (*Parkia* sp., *B. gaudichaudii*, *Caryocar* sp.2, *P. suaveolens*, and *Eschweilera* sp.) had correct classification percentages ranging from 58.3 (*Eschweilera*

sp.) to 95.8% (*P. suaveolens*). When the transverse surface data were 2d-treated, the model correctly distinguished 100% of the samples of six species (*D. excelsa*, *Pouteria* sp., *T. guianensis*, *Manilkara* sp., *S. guianensis*, and *Caryocar* sp.1). The other species had correct classification percentages ranging from 58.3 (*Parkia* sp.) to 95.8% (*P. suaveolens*). The first model had more distributed errors, while the second model had more concentrated errors. For instance, the second model confused 10 samples of *Parkia* sp. as being *Caryocar* sp.2.

Table 8

Classification of wood samples by species through PLS-DA analysis using external validation and a test set of spectral data of the radial surface treated with first (1d) and second (2d) derivatives.

Species	Classification of wood predicted by NIRS (1d)												Correct classification (10 LVs)		Total samples
	AV	CS	FB	GC	TP	IN	MC	MP	PA	PQ	TB	MT	n	(%)	
AV	24												24	100.0	24
CS		24											24	100.0	24
FB			17					1	6				17	70.8	24
GC				24									24	100.0	24
TP					23								23	100.0	23
IN						21		3					21	87.5	24
MC							24						24	100.0	24
MP								24					24	100.0	24
PA								1	2	21			21	87.5	24
PQ											24		24	100.0	24
TB	1											23	23	95.8	24
MT			1	2	7								14	58.3	24
Overall classification													263	91.6	287

Species	Classification of wood predicted by NIRS (2d)												Correct classification (10 LVs)		Total Samples
	AV	CS	FB	GC	TP	IN	MC	MP	PA	PQ	TB	MT	No.	(%)	
AV	24												24	100.0	24
CS		22		2									22	91.7	24
FB			14						10				14	58.3	24
GC				24									24	100.0	24
TP					23								23	100.0	23
IN						20		4					20	83.3	24
MC							24						24	100.0	24
MP								24					24	100.0	24
PA									2	22			22	91.7	24
PQ											24		24	100.0	24
TB	1											23	23	95.8	24
MT				2	2		1						19	79.2	24
Overall classification													263	91,6	287

Where: AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens*, and MT = *Eschweilera* sp.

Similar results regarding the accuracy level of the PLS-DA model with transverse data were reported by Lang et al. [27], who evaluated spectra of wood from branches of 40 species native to Amazonia. The authors found a mean accuracy level of the model of 90.8% (29-100%). In the same study, models with high precision for determining the genus

and family of native species were also fitted, demonstrating the strong potential of NIRS to differentiate native wood species at different taxonomic levels, depending on the purpose.

The external test set of PLS-DA models was interesting to differentiate wood wastes from forest management, since the results would lead to better biomass control in charcoal production units. Both validation methods and spectral data acquisition surfaces can be used, depending on the reality of the charcoal and steel industries, indicating that PLS-DA of spectral data is a safe way to differentiate species. The results described in this study are encouraging, mainly because we analyzed a broad spectral database of different species from a certified forest management plan in Brazil. There is a need to include new species in future studies, given that management plans in Amazonia increasingly address commercial species.

#### **4. Concluding remarks**

This study proved that NIRS is a viable alternative tool to correctly discriminate wood wastes of tropical species from sustainable forest management for charcoal production. The 1d-treated spectral data obtained from the transverse surface showed clearer species clusters in the PCA. The PLS-DA models fitted for wood waste classification using the cross-validation method showed high accuracy, reaching up to 97.9% of correct predictions.

Future studies should investigate the influence of moisture and surface quality of wood wastes from Amazonia on the accuracy of classification models based on NIRS. Under operating conditions, wood wastes are found with high moisture and with the surface blemished with cut marks or fungal stains.

#### **Acknowledgments**

This work was supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq – process No. 306793/2019–9), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES - financing code 001), Banco da Amazônia (financial support contract no. 2018/193), the Keilla Group, the Laboratory of Technology

of Forest Products of Federal Rural University of Amazonia (UFRA, Brazil), the Multiuser Laboratory of Biomaterials and Biomass Energy of Federal University of Lavras (UFLA, Brazil), and Embrapa Eastern Amazon.

### Data Availability

Datasets related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.17632/56t4x7gv3x.1>, an open-source online data repository hosted at Mendeley Data.

### References

- [1] IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for policymakers, in: Climate Change 2013: the physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, New York, 2013.
- [2] M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A.A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels production through biomass pyrolysis — a technological review, *Energies*. 5 (2012) 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>.
- [3] M.N. Uddin, J. Taweekun, K. Techato, M.A. Rahman, M. Mofijur, M.G. Rasul, Sustainable biomass as an alternative energy source: Bangladesh perspective, *Energy Procedia*. 160 (2019) 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.217>.
- [4] D. Nhuchhen, M. Afzal, HHV predicting correlations for torrefied biomass using proximate and ultimate analyses, *Bioengineering*. 4 (2017) 7. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4010007>.
- [5] A.E. Russell, B.M. Kumar, Forestry for a low-carbon future: integrating forests and wood products into climate change strategies, *Environ. Sci. Policy Sustain. Dev.* 59 (2017) 16–23. <https://doi.org/10.1080/00139157.2017.1274580>.
- [6] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, M.R. Assis, C.N. Xavier, L. Bufalino, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon, *Biomass and Bioenergy*. 140 (2020) 105660.



- <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105660>.
- [7] M.D.R. Lima, R. Simetti, M.R.D. Assis, P.F. Trugilho, A.D.C.O. Carneiro, L. Bufalino, P.R.G. Hein, T.D.P. Protásio, Charcoal of logging wastes from sustainable forest management for industrial and domestic uses in the Brazilian Amazonia, *Biomass and Bioenergy*. 142 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105804>.
- [8] A.A. Pereira, M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, S. Numazawa, S.L. Goulart, T.P. Protásio, Grouping of wood residues from sustainable forest management aiming at bioenergy generation, *Sci. For.* 48 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n127.01>.
- [9] C.T.D. Numazawa, S. Numazawa, S. Pacca, V.M. John, Logging residues and CO<sub>2</sub> of Brazilian Amazon timber: two case studies of forest harvesting, *Resour. Conserv. Recycl.* 122 (2017) 280–285. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.02.016>.
- [10] L.F.F. Silva, A.R.S. Castro, R.S. Oliveira, S.S. Silva, V.M.S. Pamplona, D.S. Barros, J.R.C. Nobre, S. Numazawa, Selection of species and carbonization parameters of waste wood in Amazon, *Pesqui. Florest. Bras.* 40 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.4336/2020.pfb.40e201801737>.
- [11] A.I. Moreno, R. Font, Pyrolysis of furniture wood waste: decomposition and gases evolved, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 113 (2015) 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.008>.
- [12] M. Mancini, Å. Rinnan, Near infrared technique as a tool for the rapid assessment of waste wood quality for energy applications, *Renew. Energy.* 177 (2021) 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.137>.
- [13] M. Mancini, Å. Rinnan, Study of variability of waste wood samples collected in a panel board industry, *Front. Chem.* 9 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.722090>.
- [14] L.P. Rosado, P. Vitale, C.S.G. Penteadó, U. Arena, Life cycle assessment of construction and demolition waste management in a large area of São Paulo State, Brazil, *Waste Manag.* 85 (2019) 477–489. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.011>.
- [15] A.M. Meira, A.M. Nolasco, D. Klingenberg, E.C. Souza, A.F. Dias Júnior, Insights

- into the reuse of urban forestry wood waste for charcoal production, *Clean Technol. Environ. Policy*. 23 (2021) 2777–2787. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02181-1>.
- [16] M. Edo, E. Björn, P.-E. Persson, S. Jansson, Assessment of chemical and material contamination in waste wood fuels – a case study ranging over nine years, *Waste Manag.* 49 (2016) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.048>.
- [17] M. Huron, S. Oukala, J. Lardière, N. Giraud, C. Dupont, An extensive characterization of various treated waste wood for assessment of suitability with combustion process, *Fuel*. 202 (2017) 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.025>.
- [18] F. Tatàno, L. Barbadoro, G. Mangani, S. Pretelli, L. Tombari, F. Mangani, Furniture wood wastes: experimental property characterisation and burning tests, *Waste Manag.* 29 (2009) 2656–2665. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.012>.
- [19] H.-J. Gehrmann, H. Mätzing, P. Nowak, D. Baris, H. Seifert, C. Dupont, F. Defoort, M. Peyrot, F. Castagno, Waste wood characterization and combustion behaviour in pilot lab scale, *J. Energy Inst.* 93 (2020) 1634–1641. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.02.001>.
- [20] L.M.B. Francez, J.O.P. Carvalho, F.J. Batista, F.C.S. Jardim, E.M.L.S. Ramos, Effects of the reduced impact logging on the growth phases of a Terra Firme forest in the state of Pará, Brazil, *Ciência Florest.* 23 (2013) 743–753. <https://doi.org/10.5902/1980509812358>.
- [21] D. Cruz Filho, J.N.M. Silva, Evaluation of the amount of coarse woody debris in area of logged and undisturbed forests, using line-intercept sampling, in the Medium Moju River, Eastern Amazonia, Brazil, *Acta Amaz.* 39 (2009) 527–532. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300006>.
- [22] Brazil, Ministério do Meio Ambiente. Lei N° 12.727, de 17 de Outubro de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa, *Diário Oficial da União*, Brazil, 2012.
- [23] Pará, Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade. Instrução Normativa 05, de 10 de Setembro de 2015. Dispõe sobre procedimentos técnicos para elaboração, apresentação, execução e avaliação técnica de Plano de Manejo Florestal Sustentável –PMFS nas florestas, *Diário Oficial do Estado*, Brazil, 2015.
- [24] M.G. Silva, S. Numazawa, M.M. Araujo, T.Y.R. Nagaishi, G.R. Galvão, Charcoal

- from timber industry residues of three tree species logged in the municipality of Paragominas, PA, *Acta Amaz.* 37 (2007) 61–70. <https://doi.org/10.1590/s0044-59672007000100007>.
- [25] R.C.V.M. Silva, M.G. Hopkins, I.S. Thompson, *Identificação botânica na Amazônia: situação atual e perspectivas*, Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 2003.
- [26] A.R.S. Reis, Wood anatomy of four *Aspidosperma* Mart. & Zucc species commercialized in the state of Pará, Brazil, *Ciência Da Madeira*. 6 (2015) 47–62. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v6n1p47-62>.
- [27] C. Lang, D.R.A. Almeida, F.R.C. Costa, Discrimination of taxonomic identity at species, genus and family levels using Fourier Transformed Near-Infrared Spectroscopy (FT-NIR), *For. Ecol. Manage.* 406 (2017) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.09.003>.
- [28] J. Skvaril, K.G. Kyprianidis, E. Dahlquist, Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes: A review, *Appl. Spectrosc. Rev.* 52 (2017) 675–728. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1289471>.
- [29] S. Tsuchikawa, M. Schwanninger, A review of recent Near-Infrared research for wood and paper (Part 2), *Appl. Spectrosc. Rev.* 48 (2013) 560–587. <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.621079>.
- [30] S. Tsuchikawa, H. Kobori, A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology, *J. Wood Sci.* 61 (2015) 213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>.
- [31] J.X. Santos, H.C. Vieira, D.V. Souza, M.C. Menezes, G.I.B. Muñoz, P. Soffiatti, S. Nisgoski, Discrimination of “Louros” wood from the Brazilian Amazon by near-infrared spectroscopy and machine learning techniques, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 79 (2021) 989–998. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01685-3>.
- [32] G.I.B. Muñoz, M.E. Carneiro, F.R.R. Batista, F.Z. Schardosin, S. Nisgoski, Wood and charcoal identification of five species from the miscellaneous group known in Brazil as “Angelim” by Near-IR and wood anatomy, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 18 (2016) 505–522. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2016005000045>.
- [33] T. Ma, T. Inagaki, M. Ban, S. Tsuchikawa, Rapid identification of wood species by

- near-infrared spatially resolved spectroscopy (NIR-SRS) based on hyperspectral imaging (HSI), *Holzforschung*. 73 (2019) 323–330. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0128>.
- [34] L.F. Soares, D.C. Silva, M.C.J. Bergo, V.T.R. Coradin, J.W.B. Braga, T.C.M. Pastore, Evaluation of a NIR handheld device and PLS-DA for discrimination of six similar Amazonian wood species, *Quim. Nova*. 40 (2017) 418–426. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170014>.
- [35] T.C.M. Pastore, J.W.B. Braga, V.T.R. Coradin, W.L.E. Magalhães, E.Y.A. Okino, J.A.A. Camargos, G.I.B. de Muñiz, O.A. Bressan, F. Davrieux, Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar woods: discrimination of true mahogany, cedar, andiroba, and curupixá, *Holzforschung*. 65 (2011) 73–80. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.010>.
- [36] F.A. Snel, J.W.B. Braga, D. Silva, A.C. Wiedenhoeft, A. Costa, R. Soares, V.T.R. Coradin, T.C.M. Pastore, Potential field-deployable NIRS identification of seven *Dalbergia* species listed by CITES, *Wood Sci. Technol.* 52 (2018) 1411–1427. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1027-9>.
- [37] J.H.C. Pace, J.V.F. Latorraca, P.R.G. Hein, A.M. Carvalho, J.P. Castro, C.E.S. Silva, Wood species identification from Atlantic forest by near infrared spectroscopy, *For. Syst.* 28 (2019) e015. <https://doi.org/10.5424/fs/2019283-14558>.
- [38] S. Nisgoski, F.R.R. Batista, T.L. Naide, N.C.C. Laube, A.C.R. Leão, G.I.B. Muñiz, Discrimination of wood and charcoal from six caatinga species by near-infrared spectroscopy, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 20 (2018) 199–210. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005002401>.
- [39] S. Nisgoski, G.I.B. Muñiz, S.R. Morrone, F.Z. ScharDOSin, R.F. França, NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species, *Ciência da Madeira*. 6 (2015) 183–190. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v6n3p183-190>.
- [40] H.C. Vieira, J.X. dos Santos, E.L. Silva, P.D.A. Rios, G.I.B. Muñiz, S.R. Morrone, S. Nisgoski, Potential of the near-infrared spectroscopy for the discrimination of wood and charcoal of four native Myrtaceae species in southern Brazil, *Wood Mater. Sci. Eng.* (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1080/17480272.2019.1689296>.

- [41] F.M.G. Ramalho, J.M. Andrade, P.R.G. Hein, Rapid discrimination of wood species from native forest and plantations using near infrared spectroscopy, *For. Syst.* 27 (2018) e008. <https://doi.org/10.5424/fs/2018272-12075>.
- [42] A.S. Pimenta, T.V.C. Monteiro, M. Fasciotti, R.M. Braga, E.C. Souza, K.M.G. Lima, Fast pyrolysis of trunk wood and stump wood from a Brazilian eucalyptus clone, *Ind. Crop. Prod.* 125 (2018) 630–638. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.083>.
- [43] A.J. V. Zanuncio, A.G. Carvalho, A.C.O. Carneiro, J.L. Colodete, M.F. V. Rocha, Chemical and energetic characterization of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* clones subject to wind damage, *Rev. Árvore.* 43 (2019) e430401. <https://doi.org/10.1590/1806-90882019000400001>.
- [44] INMET - Instituto Nacional de Meteorologia, BDMEP - Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa, 2020. <https://bdmep.inmet.gov.br/>.
- [45] E. Csanády, E. Magoss, L. Tolvaj, *Quality of machined wood surfaces*, Springer International Publishing, New York City, 2015.
- [46] C.A. Nunes, M.P. Freitas, A.C.M. Pinheiro, S.C. Bastos, Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 2003–2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>.
- [47] H.Y. Fu, S.Y. Huan, L. Xu, J.H. Jiang, H.L. Wu, G.L. Shen, R.Q. Yu, Construction of an efficacious model for a nondestructive identification of traditional chinese medicines liuwei dihuang pills from different manufacturers using near-infrared spectroscopy and moving window partial least-squares discriminant analysis, *Anal. Sci.* 25 (2009) 1143–1148. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.1143>.
- [48] R.G. Brereton, G.R. Lloyd, Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away, *J. Chemom.* 28 (2014) 213–225. <https://doi.org/10.1002/cem.2609>.
- [49] E.V.S. Costa, M.F.V. Rocha, P.R.G. Hein, E.A. Amaral, L.M. Santos, L.E.V.S. Brandão, P.F. Trugilho, Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density, *J. Near Infrared Spectrosc.* 26 (2018) 106–116. <https://doi.org/10.1177/0967033518757070>.
- [50] L.M. Santos, E.A. Amaral, E.M. Nieri, E.V.S. Costa, P.F. Trugilho, N. Calegário,

- P.R.G. Hein, Estimating wood moisture by near infrared spectroscopy: testing acquisition methods and wood surfaces qualities, *Wood Mater. Sci. Eng.* 16 (2021) 336–343. <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1768143>.
- [51] S. Nisgoski, G.I.B. Muñiz, T.A.P. Gonçalves, A.W. Ballarin, Use of visible and near-infrared spectroscopy for discrimination of eucalypt species by examination of solid samples, *J. Trop. For. Sci.* 29 (2017) 371–379. <https://doi.org/10.26525/jtfs2017.29.3.371379>.
- [52] H.C. Vieira, J.X. Santos, D.V. Souza, P.D.A. Rios, G.I.B. Muñiz, S.R. Morrone, S. Nisgoski, Near-infrared spectroscopy for the distinction of wood and charcoal from Fabaceae species: comparison of ANN, KNN and SVM models, *For. Syst.* 29 (2020) e020. <https://doi.org/10.5424/fs/2020293-16965>.
- [53] S.-W. Hwang, Y. Horikawa, W.-H. Lee, J. Sugiyama, Identification of *Pinus* species related to historic architecture in Korea using NIR chemometric approaches, *J. Wood Sci.* 62 (2016) 156–167. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1540-0>.
- [54] J.W.B. Braga, T.C.M. Pastore, V.T.R. Coradin, J.A.A. Camargos, A.R. Silva, The use of near infrared spectroscopy to identify solid wood specimens of *Swietenia macrophylla* (CITES Appendix II), *IAWA J.* 32 (2011) 285–296. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0882596317306760>.
- [55] S. Nisgoski, M.E. Carneiro, G.I.B. Muñiz, Influence of sample granulometry on discrimination of *Salix* species by near infrared, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 17 (2015) 195–204. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000019>.
- [56] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627–1639. <https://doi.org/10.1021/ac60214a048>.
- [57] Å. Rinnan, F. van den Berg, S.B. Engelsen, Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 1201–1222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>.
- [58] L.R. Costa, G.H.D. Tonoli, F.R. Milagres, P.R.G. Hein, Artificial neural network and partial least square regressions for rapid estimation of cellulose pulp dryness based on near infrared spectroscopic data, *Carbohydr. Polym.* 224 (2019) 115186. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115186>.

- [59] A. Russ, M. Fišerová, J. Gigac, Preliminary study of wood species identification by NIR spectroscopy, *Wood Res.* 54 (2009) 23–32.
- [60] M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, K. Fackler, A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components, *J. Near Infrared Spectrosc.* 19 (2011) 287–308. <https://doi.org/10.1255/jnirs.955>.
- [61] D.S. Adi, S.-W. Hwang, D.A. Pramasari, Y. Amin, H. Cipta, R. Damayanti, W. Dwianto, J. Sugiyama, Anatomical properties and near infrared spectra characteristics of four *Shorea* species from Indonesia, *HAYATI J. Biosci.* 27 (2020) 247–257. <https://doi.org/10.4308/hjb.27.3.247>.
- [62] J. Sandak, A. Sandak, R. Meder, Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips, *J. Near Infrared Spectrosc.* 24 (2016) 485–505. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1255>.
- [63] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, R.C.C. Silva, L. Bufalino, S. Numazawa, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Colorimetry as a criterion for segregation of logging wastes from sustainable forest management in the Brazilian Amazon for bioenergy, *Renew. Energy.* 163 (2021) 792–806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.078>.
- [64] A.A. Corrêa, E.B.P. Ribeiro, O Marupá como essência papeleira de reflorestamento, *Acta Amaz.* 2 (1972) 83–91. <https://doi.org/10.1590/1809-43921972023083>.
- [65] M.F. Devecchi, J.R. Pirani, Flora of the cangas of the Serra dos Carajás, Pará, Brazil: Simaroubaceae, *Rodriguésia.* 67 (2016) 1471–1476. <https://doi.org/10.1590/2175-7860201667551>.
- [66] A.A. Corrêa, Pastas químicas soda-antraquinona de algumas essências nativas da Amazônia Brasileira, comparadas com polpas Soda-AQ de espécies papeleiras clássicas introduzidas na região, *Acta Amaz.* 20 (1990) 211–237. <https://doi.org/10.1590/1809-43921990201237>.
- [67] P.R.G. Hein, J.T. Lima, G. Chaix, Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in *Eucalyptus urophylla* wood, *J. Near Infrared Spectrosc.* 17 (2009) 141–150. <https://doi.org/10.1255/jnirs.833>.

**ARTIGO 3 – CLARIFYING THE CARBONIZATION TEMPERATURE EFFECTS  
ON THE PRODUCTION AND APPARENT DENSITY OF CHARCOAL DERIVED  
FROM AMAZONIA WOOD WASTES**

Artigo submetido à revista Journal of Analytical and Applied Pyrolysis



## Clarifying the carbonization temperature effects on the production and apparent density of charcoal derived from Amazonia wood wastes

Michael Douglas Roque Lima<sup>a\*</sup>, Jonas Massuque<sup>a</sup>, Lina Bufalino<sup>b</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>a</sup>, Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>a</sup>, Thiago de Paula Protásio<sup>c</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Federal University of Lavras – UFLA, Department of Forest Science, Lavras, Zip code 37200-900, Minas Gerais, Brazil

<sup>b</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Agrarian Science Institute, Belém, Zip code 66077-901, Pará, Brazil

<sup>c</sup>Federal Rural University of Amazonia – UFRA, Parauapebas, Zip code 68515-000, Pará, Brazil

**Abstract:** Controlling the carbonization process in brick kilns based on temperature and selecting raw material to reduce heterogeneity are key challenges in producing high-quality charcoal from Amazonia wood wastes. The study's main objective was to investigate how the final carbonization temperature and different Amazonian wood species affect the carbonization efficiency and the apparent density of charcoal. After determination of wood basic density (WBD), the wastes underwent carbonization on a laboratory scale at four final temperatures (400, 500, 600, and 700°C), and the gravimetric yield in charcoal (GYC), the specific consumption of firewood (SCF) and the charcoal apparent density (CAD) were evaluated. The CAD ranged from 0.248 (*T. guianensis*) to 0.656 g cm<sup>-3</sup> (*Licania* sp.) and showed a positive correlation with WBD at all temperatures (400°C -  $r = 0.954$ , 500°C -  $r = 0.944$ , 600°C -  $r = 0.930$ , and 700°C -  $r = 0.927$ ). Wastes from the species *P. suaveolens* and *D. excelsa* showed the highest mean values of GYC regardless of the carbonization temperature. The increase in the final carbonization temperature from 400 to 700°C reduced the GYC and increased the SCF and CAD. The species *T. guianensis* (25.6%), *Manilkara* sp. (25.4%), and *D. excelsa* (24.7%) showed more significant reductions in GYC from 400 to 700°C. Thus, temperatures below 500°C are recommended for charcoal production from Amazonia wood wastes for providing better carbonization performance. In

our study, charcoals from *Licania* sp., *D. excelsa*, and *Manilkara* sp. were the densest and, therefore, most suitable for the steel industry.

**Keywords:** pyrolysis, thermochemical conversion, firewood consumption, charcoal quality, sustainable steel industry.

## 1. Introduction

Brazil is the largest producer and consumer of charcoal in the world, where 73.8% of the national production in 2019 (6.1 million tons) supplied the production of pig iron and steel (4.5 million tons) [1,2]. In this segment, the energy used comes from coal (42.7%), charcoal (18.2%), electricity (9.6%), natural gas (7.5%), coke oven gas (7.1%), and others (14.9%) [2]. Based on this scenario, the need to expand the use of charcoal of legal and renewable origin is becoming a reality, especially in the north and northeast regions of Brazil. For instance, the border between Pará and Maranhão states hosts the Carajás steel pole, the second largest in the country [3]. Fast-growing plantations (as *Eucalyptus*) are scarce in Pará state, covering around 154,402 ha [4]. Thus, to supply the Carajás steel complex, the charcoal production needs to be expanded with other renewable raw materials, such as wood wastes from sustainable forest management (branches, wastes from tree trunks, and buttresses), available in native forests of the Brazilian Amazonia [5,6].

The carbonizations in the Amazonia have been carried out in rudimentary kilns and conducted based on the workers' experience, considering the color and flow of smoke and the kiln wall temperature perceived by touch as decision criteria [7]. Consequently, the kilns have low conversion efficiency, productivity per unit, energy efficiency, and gravimetric yield (between 15 and 25%, on a wet basis), and charcoal produced has heterogeneous quality [8,9]. The great challenge is to improve the carbonization control of several species native to the Amazonia based on temperature, to define strategies to reduce the heterogeneity of wood wastes, which are highly different in properties [7], and to improve the socio-ecological outcomes of the carbonization. It is worth mentioning that the labor used in the charcoal production unit needs to be qualified. The use of higher

technological packages in relation to the kilns must be accompanied by training for the employees responsible for carrying out the carbonization.

The heating rate and final carbonization temperature directly influence wood conversion into charcoal by [8,10]. According to Gao et al. [11], the temperature impacts fuel characteristics more than the residence time. The temperature is inversely proportional to the gravimetric yield and the volatile matter content. Studies show a significant influence of the final carbonization temperature on the gravimetric yield in charcoal [12–15]. Thus, the definition of the final carbonization temperature for wastes is critical to explore the optimized conversion of firewood into charcoal, either for species or groups of species with similar wood properties.

Trugilho and Silva [13] reported decreases in yield and volatile content of charcoal produced from *Himenea courbaril* and increases in fixed carbon and ash content by increasing the final carbonization temperature. Machado et al. [16] demonstrated that the increase from 300 to 400°C of the final carbonization temperature considerably increased the friability of the charcoal from *Melia azedarach* resulting in more unwanted fines. Such literature finding relates to an over rupture of the charcoal structure carbonized at high temperatures, which reduces its strength and elasticity properties [10]. Raising the process temperature also decreased the dynamic hardness of *Eucalyptus* and *Corymbia* charcoals from 10.89 (300°C) to 4.59 MPa (750°C), as shown by Abreu Neto et al. [17].

Despite the many studies on the topic for planted and isolated species, there are gaps related to wood waste performance comprised of many tropical wood species from the Brazilian Amazonia simultaneously submitted to carbonization at different final temperatures. Recent studies are limited to exploring woods' properties [5,7,18] and derived charcoals [6] without considering carbonization variables. A full understanding of the final carbonization temperature relevance aims to maximize the productivity of high-quality charcoal for use in blast furnaces and with the lowest possible energy losses [19].

This study sought to answer the following scientific questions: (i) What are the effects of the final carbonization temperature and species on the carbonization efficiency and apparent density of charcoals produced from wood wastes of Amazonia? (ii) Which final carbonization temperature is the best to improve charcoal productivity and apparent density of charcoals derived from many Amazonian wood wastes for the steel industry?

The hypothesis of this study is that carbonization of low-density woods at high temperatures results in higher specific consumption of raw material and improvements in the physical properties of charcoal. For exotic woods, such as *Eucalyptus*, the literature recommends final temperatures close to 400°C [20]. Thus, the objectives of the study were: (i) to understand how the final carbonization temperature and species quality affect the carbonization efficiency and the apparent density of charcoals derived from heterogeneous wood wastes from Amazonia; and (ii) to point out the most suitable temperature to maximize production and improve the apparent density of the bioreducer.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Origin of the wood wastes**

The wood from tree branches of twelve native species used in the study came from the waste storage yard of a charcoal production unit (3° 30' and 3° 45'S - 48° 30' and 48° 50' O; altitude around 87 m), located in Paragominas Town, Pará State, Brazil. This production unit uses wood wastes from the sustainable forest management plan of the Rio Capim farm, which belongs to the Keilla Group, as raw material.

### **2.2. Sampling and identification of the tropical species**

Based on the results previously reported by Lima et al. [5] twelve tropical species were chosen for this study, covering species with very low ( $WBD < 0.400 \text{ g cm}^{-3}$ ), low ( $0.400 \leq WBD < 0.550 \text{ g cm}^{-3}$ ), medium ( $0.550 \leq WBD < 0.750 \text{ g cm}^{-3}$ ), high ( $0.750 \leq WBD < 0.950 \text{ g cm}^{-3}$ ), and very high ( $WBD \geq 0.950 \text{ g cm}^{-3}$ ) density. This classification is based on the proposal by Watai [21], also adopted by the Institute for Technological Research (IPT) of the São Paulo State, Brazil. The taxonomic information of the selected species is detailed in Table 1.

1 **Table 1**

2 List of tropical species from the Brazilian Amazonia selected for the study.

Scientific name	Abbreviated scientific name	Botanical family	Commercial name	Code
<i>Dinizia excelsa</i> Ducke	<i>D. excelsa</i>	Fabaceae	Angelim-vermelho	AN
<i>Manilkara</i> sp.	<i>Manilkara</i> sp.	Sapotaceae	Maçaranduba	MC
<i>Licania</i> sp.	<i>Licania</i> sp.	Chrysobalanaceae	Casca-seca	CS
<i>Pouteria</i> sp.	<i>Pouteria</i> sp.	Sapotaceae	Guajará-cinza	GC
<i>Eschweilera</i> sp.	<i>Eschweilera</i> sp.	Lecythidaceae	Matamatá	MT
<i>Caryocar</i> sp.1	<i>Caryocar</i> sp.1	Caryocaraceae	Piquiá	PQ
<i>Caryocar</i> sp.2	<i>Caryocar</i> sp.2	Caryocaraceae	Pequiarana	PA
<i>Pseudopiptadenia suaveolens</i> (Miq.) J.W.Grimes	<i>P. suaveolens</i>	Fabaceae	Timborana	TB
<i>Tapirira guianensis</i> Aubl.	<i>T. guianensis</i>	Anacardiaceae	Tapiririca	TP
<i>Parkia</i> sp.	<i>Parkia</i> sp.	Fabaceae	Fava-branca	FV
<i>Simaba guianensis</i> (Aubl.) Engl.	<i>S. guianensis</i>	Simaroubaceae	Marupá-amarelo	MP
<i>Brosimum gaudichaudii</i> Trécul	<i>B. gaudichaudii</i>	Moraceae	Inharé	IN

Twelve pieces of harvesting waste, one per species, were identified and selected in the storage yard. These pieces were marked on the woodpiles, and the wastes were removed and sectioned into six short logs by species. 30 and 20 cm-long discs were removed from each short log. Defect-free wood specimens with dimensions of 4 (width) x 4 (thickness) x 3 (length) cm were obtained from the wood disks (thickness: 20 cm) and destined to identification based on anatomical characters in the xylotheque of the Botany Laboratory of Embrapa Eastern Amazon (website: <https://www.embrapa.br/amazonia-oriental/laboratorio-de-botanica>), basic density test, and carbonization on a laboratory scale.

### 2.3. Wood basic density of the wastes

Thirty-six wood samples per species were used to determine the basic density, following the procedures of NBR 11941 [22]. The volume was obtained by the immersion method in water at the Multiuser Laboratory of Biomaterials and Biomass Energy of the Federal University of Lavras, located in the Minas Gerais State, Brazil. Table 2 presents the wood basic density from wastes of the twelve tropical species from Amazonia.

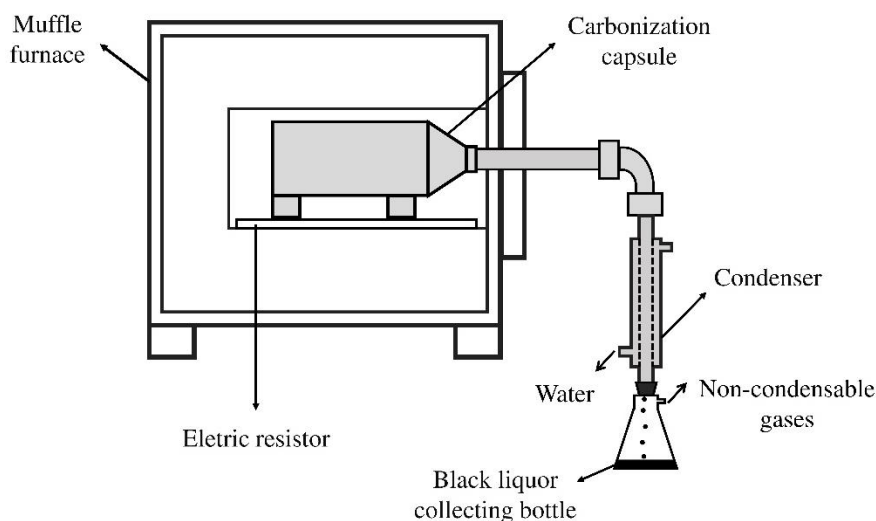
**Table 2**  
Wood basic density from the wastes of twelve tropical species from the Brazilian Amazonia.

Species	Wood basic density (g cm <sup>-3</sup> )	Basic density classification*
<i>D. excelsa</i>	0.927 ± 0.010	High
<i>L. canescens</i>	0.881 ± 0.017	High
<i>Manilkara</i> sp.	0.872 ± 0.010	High
<i>Caryocar</i> sp.1	0.802 ± 0.016	High
<i>Eschweilera</i> sp.	0.792 ± 0.029	High
<i>P. suaveolens</i>	0.790 ± 0.029	High
<i>Pouteria</i> sp.	0.754 ± 0.011	High
<i>Caryocar</i> sp.2	0.701 ± 0.029	Medium
<i>B. gaudichaudii</i>	0.599 ± 0.006	Medium
<i>Parkia</i> sp.	0.501 ± 0.010	Low
<i>T. guianensis</i>	0.397 ± 0.017	Very low
<i>S. guianensis</i>	0.354 ± 0.015	Very low

\*Fonte: Lima et al. [5]

### 2.4. Carbonizations on a laboratory scale

Carbonizations were carried out on a laboratory scale in an adapted electric muffle furnace (model Q318S25T, brand Quimis, São Paulo State, Brazil), using a metal carbonization capsule connected to the water-cooled condenser, coupled to the condensable gas collection flask (Fig. 1).



**Fig. 1.** Schematic of the carbonization system. Source: Martinez et al. [23].

Seventy-two (72) wood specimens per species were prepared and destined for carbonizations in the laboratory. Eighteen specimens (18) of each wood species were carbonized at one of the final carbonization temperatures 400, 500, 600, and 700°C. This temperature range was chosen to simulate the temperature variation in brick kilns. Before carbonization, the wood specimens were dried in an oven with forced air circulation ( $103 \pm 2^\circ\text{C}$  for 24h). The carbonizations occurred with an initial temperature of 100°C, a heating rate of  $1.67^\circ\text{C min}^{-1}$ , and a residence time of 60 minutes, according to the methodology adapted from Trugilho et al. [24]. The adaptations are related to the wood mass (150 g of dry wood) and the final carbonization temperature range used by the authors (450 - 500°C). The gravimetric yields in charcoal (GYC) were calculated per individual piece carbonized after carbonizations using Equation 1.

$$\text{GYC} = \left( \frac{\text{DMC}}{\text{DMW}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Where, GYC: Gravimetric yield in charcoal (% , dry basis), DMC: Dry mass of charcoal (g), and DMW: Dry mass of wood (g).

The specific consumption of firewood (SCF), which expresses the volume of raw material needed to produce 1 ton of charcoal, was calculated per species using Equation 2. The same procedure was adopted by Lima et al. [6] and Protásio et al. [25].

$$SCF = \left[ \frac{1}{WBD \times \left( \frac{GYC}{100} \right)} \right] \quad (2)$$

Where, SCF: Specific consumption of firewood ( $\text{m}^3$  of waste  $\text{ton}^{-1}$  of charcoal); WBD: Wood basic density ( $\text{t m}^{-3}$ ); and GYC: Gravimetric yield in charcoal (% , dry basis).

## 2.5. Charcoal apparent density

The apparent density of the charcoal produced in the laboratory was determined according to the adaptation of the NBR 11941 standard [22]. The sample volume was determined by the method of immersion in water. The adaptations are related to the time the charcoal sample remained in immersion (30min), charcoal drying time (24h) at room temperature ( $\pm 28^\circ\text{C}$ ) after immersion, and the drying time in an oven with air circulation ( $103 \pm 2^\circ\text{C}$  for 2h). Previous studies determined the charcoal apparent density considering this same methodology [6,25].

## 2.6. Experimental design and statistical analysis

A completely randomized experimental design, arranged in a double factorial scheme, was adopted to analyze gravimetric yield, specific consumption of firewood, and charcoal apparent density data. Species and final carbonization temperature were the factors investigated. The data were submitted to analysis of variance, and the effects of the interaction between the factors, when detected, were analyzed. The residuals of the statistical model used for the analysis of variance were evaluated graphically, and no deviation from the basic assumptions of normality and homogeneity of variance was detected. Simple linear and quadratic polynomial regression models were fitted to analyze the species effect within each final carbonization temperature. The Scott-Knott test ( $p \leq 0.05$ ) was used to verify the similarity of species within each temperature. Pearson's correlation test was applied to verify the existence of relationships between the variables



wood basic density, charcoal apparent density, gravimetric yield, and specific consumption of firewood. All statistical analyses were performed in R Language, version 3.4.3 [26].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Effect of final carbonization temperature on charcoal yield

The analysis of variance showed that the interaction between species and temperature had a significant effect (Table 3). This result indicated the need to unfold the interaction and study each effect within the other. The low coefficient of variation (4.05%) confirmed the experiment's precision and the adequacy of the applied statistical design to analyze the carbonization yield.

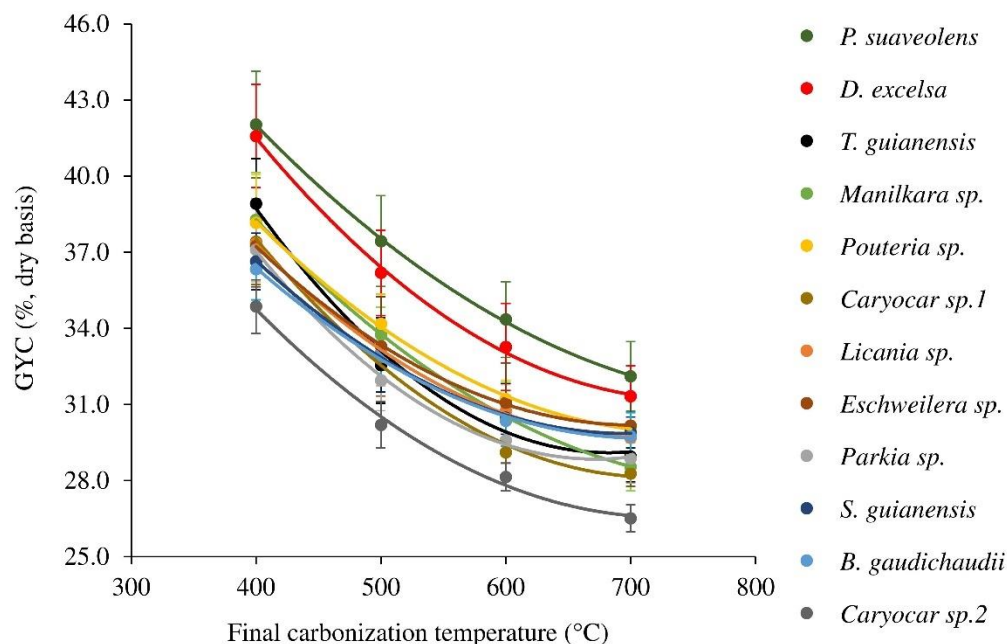
**Table 3**

Summary of analysis of variance of gravimetric yield in charcoal obtained from wood wastes of twelve species native to the Brazilian Amazonia.

Source of variation	Degrees of freedom	Mean square	Fc	p-value
Species	11	207.67	116.91*	0.0000000
Temperature	3	3037.45	1710.07*	0.0000000
Species x Temperature	33	6.79	3.82*	0.0000001
Residuals	816	1.78		
CVe (%)	4.05			

Fc = F calculated, CVe = Experimental coefficient of variation. \* Significant at 5% by the F test.

Quadratic polynomial models better described the influence of the final carbonization temperature on the GYC of the wood wastes (Fig. 2). It is noteworthy that GYC reduced with the increasing final carbonization temperature, especially between 400 and 500°C. The species *T. guianensis* (25.6%), *Manilkara* sp. (25.4%), and *D. excelsa* (24.7%) showed the sharpest reductions in GYC from 400 to 700°C. In contrast, *Eschweilera* sp. (19.0%), *S. guianensis* (18.4%), and *B. gaudichaudii* (18.1%) had the lowest GYC loss from 400 to 700°C. *P. suaveolens* and *D. excelsa* showed the highest average GYCs at all temperatures. On the other hand, the *Caryocar* sp.2 had the lowest GYCs at all temperatures (400, 500, 600, and 700°C).



**Fig. 2.** Gravimetric yield in charcoal (GYC) of twelve species native to the Brazilian Amazonia as a function of the final carbonization temperature. The error bars refer to the standard deviation per final carbonization temperature.

Dias Júnior et al. [14] reported a similar reduction in GYC with increasing temperature from 400° (37.54%) to 750°C (28.07%) for charcoals of 7-years-old *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. Trugilho and Silva [13] found greater reductions in the GYC of *Hymenaea courbaril* at low temperatures, with a stabilization tendency above 600°C. Higher temperatures increase the emission of gases due to the longer exposure time and more thermal degradation of the wood components [16,27]. Up to 400°C, partial or total degradation of cellulose and hemicelluloses occurs. Above this value, thermal degradation of the lignin macromolecule, the chemical constituent that most influences charcoal production, prevails [28]. Thus, the higher the temperature, the higher the degradation of the carbonized material, leading to an increase in gas emissions [29].

The highest GYC values reported for *P. suaveolens* and *D. excelsa* woods probably relates to their lignin and total extractives' contents. The study carried out by Lima et al. [5] revealed lignin contents of 32.9 and 37.6% and total extractive contents of 17.9 and 8% for *P. suaveolens* and *D. excelsa*, respectively. This same study showed that *C. glabrum*, commercially known as pequiarana, had the lowest contents of lignin (32.6%) and extractives (7.7%), justifying the lowest GYC among the species studied herein. Lima et al.

[6] observed a positive correlation between the extractive content and the GYC of wood wastes of twenty species native to the Amazonia ( $r = 0.69$ ;  $p \leq 0.05$ ), indicating that using woods with high extractive contents (depending on the extractive type) for producing charcoal will positively influence the GYC.

Table 4 describes the statistical models fitted by species to explain the linear behavior of the GYC as a function of the final carbonization temperature (see Fig. 2). The models very accurately explained the GYC of the species, mainly due to the high coefficient of determination ( $R^2 > 0.9$ ).

**Table 4**

Quadratic polynomial models fitted by species to explain the behavior of gravimetric yield in charcoal produced on a laboratory scale.

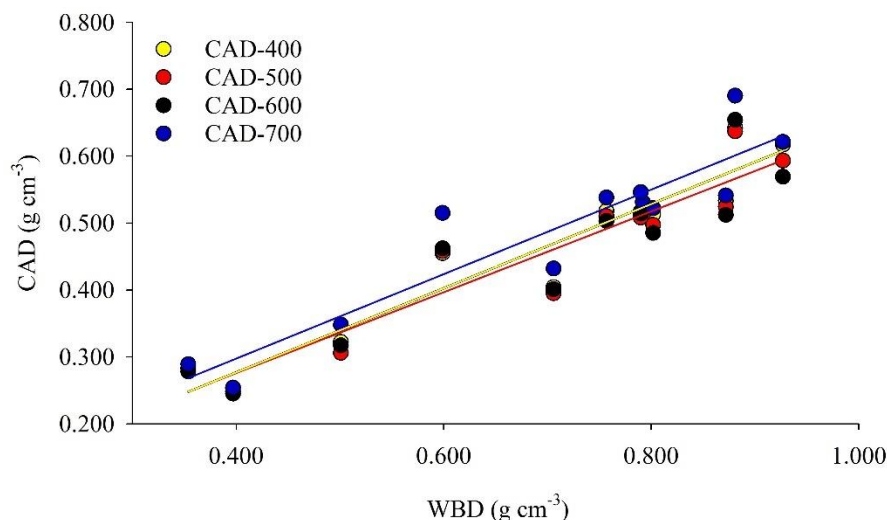
Species	Model	R <sup>2</sup>	Fc	p-value
<i>D. excelsa</i>	GYC = 0.00009T <sup>2</sup> - 0.1284T + 79.0900	0.998	30.06	0.00000
<i>Licania</i> sp.	GYC = 0.00008T <sup>2</sup> - 0.1145T + 70.1278	0.999	26.67	0.00000
<i>Parkia</i> sp.	GYC = 0.00010T <sup>2</sup> - 0.1489T + 78.8845	0.998	49.79	0.00000
<i>Pouteria</i> sp.	GYC = 0.00007T <sup>2</sup> - 0.1054T + 68.9967	0.999	20.50	0.00001
<i>B. gaudichaudii</i>	GYC = 0.00007T <sup>2</sup> - 0.0983T + 64.6597	0.997	19.31	0.00001
<i>Manilkara</i> sp.	GYC = 0.00006T <sup>2</sup> - 0.1021T + 68.9795	0.999	16.26	0.00006
<i>Caryocar</i> sp.2	GYC = 0.00008T <sup>2</sup> - 0.1107T + 66.8664	0.993	23.40	0.00000
<i>Eschweilera</i> sp.	GYC = 0.00008T <sup>2</sup> - 0.1073T + 67.9531	0.999	23.57	0.00000
<i>S. guianensis</i>	GYC = 0.00008T <sup>2</sup> - 0.1078T + 67.4220	0.999	24.26	0.00000
<i>P. suaveolens</i>	GYC = 0.00006T <sup>2</sup> - 0.0976T + 71.6317	0.999	14.06	0.00019
<i>T. guianensis</i>	GYC = 0.00010T <sup>2</sup> - 0.1647T + 85.2975	0.988	59.05	0.00000
<i>Caryocar</i> sp.1	GYC = 0.00009T <sup>2</sup> - 0.1335T + 76.0445	0.996	35.10	0.00000

GYC = Gravimetric yield in charcoal, T = Final carbonization temperature, R<sup>2</sup> = Coefficient of determination.

The results described in this study corroborate the need to consider temperature control in the waste carbonization process, as it strongly influences the yield of the process. As the bioreducer production unit aims to increase the GYC, carbonization with wood wastes requires preferably low temperatures (< 500°C). High values of GYC are desirable, as they imply greater productivity of brick kilns, increase in revenues associated with the commercialization of charcoal, and reduction of gaseous emissions.

### 3.2. Relation of the wood basic density of wastes with the apparent density of derived charcoals

CAD values at final temperatures of 400 ( $r = 0.954$ ), 500 ( $r = 0.944$ ), 600 ( $r = 0.930$ ), and 700°C ( $r = 0.927$ ) were positively correlated with the WBD of wastes (Fig. 3).



**Fig. 3.** Relationship between the wood basic density (WBD) of wastes and the apparent density of derived charcoals (CAD). Where: CAD-400, CAD-500, CAD-600, and CAD-700: Apparent density of charcoals produced at the final temperatures of 400, 500, 600, and 700°C, respectively.

*Licania* sp. charcoals were very dense (400°C = 0.642 g cm<sup>-3</sup>; 500°C = 0.637 g cm<sup>-3</sup>; 600°C = 0.654 g cm<sup>-3</sup>; and 700°C = 0.690 g cm<sup>-3</sup>), because its wood has a high density (0.881 g cm<sup>-3</sup>). On the other hand, *T. guianensis* has wood (0.397 g cm<sup>-3</sup>) and charcoals (400°C = 0.245 g cm<sup>-3</sup>; 500°C = 0.248 g cm<sup>-3</sup>; 600°C = 0.245 g cm<sup>-3</sup>; and 700°C = 0.254 g cm<sup>-3</sup>) with low densities. Previous studies corroborated the positive relationship between WBD and CAD [6,30].

The species *Licania* sp. showed a reduction of 27.1% in CAD at a temperature of 400°C compared to WBD. This low reduction amplitude is related to the thermal degradation caused by the pyrolysis process. Lima et al. [5] reported a very high total lignin content of 36.6% for wood of *Licania canescens*, which is far higher than the generally observed for wood from genetic materials of *Eucalyptus* sp. (27 – 33%) [31]. The high lignin content and its composition contributed to less cell wall degradation and, consequently, low mass loss per volume, justifying the higher apparent density of the bio-reducer produced at a temperature of 400°C. Additionally, the distribution of lignin in the fibers can be different, promoting changes in the cell wall dimension [32]. Protásio et al. [25] suggested that, despite the strong influence of WBD on CAD, exceptions may occur depending on the chemical composition of the cell wall.

### 3.3. Effects of species and carbonization temperature on the charcoal apparent density

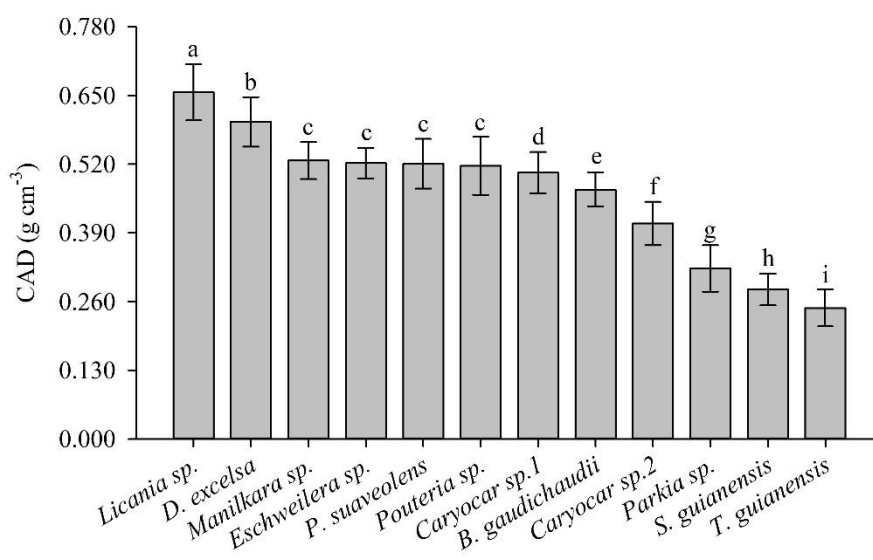
The effect of the interaction between species and final carbonization temperature was not significant for CAD. The absence of interaction indicates that the temperature effect is independent of the species. The factors alone influence this important energy property, which justifies the need to study them separately (Table 5).

**Table 5**  
Summary of the analysis of variance of the charcoal apparent density.

Source of variation	Degrees of freedom	Mean square	Fc	p-value
Species	11	1.12990	732.34*	0.00000
Temperature	3	0.04382	28.40*	0.00000
Species x Temperature	33	0.00194	1.26 <sup>ns</sup>	0.15555
Residuals	816	0.00154		
CVe (%)	8.44			

Fc = F calculated, CVe = Experimental coefficient of variation. \* Significant at the 5% level of significance by the F test.

The species factor influenced the CAD of residual Amazonian woods (Fig. 4). The Scott-Knott test segregated the charcoals into nine distinct groups, in which the groups represented by the letters "a" and "i" are the species with the highest (*Licania* sp.) and lowest (*T. guianensis*) CAD, respectively. In this study, the CAD ranged from 0.248 (*T. guianensis*) to 0.656 g cm<sup>-3</sup> (*Licania* sp.).



**Fig. 4.** Effect of species on the charcoal apparent density from woody wastes from the Brazilian Amazonia.

Castro et al. [33] observed relevant variation of CAD ( $0.322 - 0.355 \text{ g cm}^{-3}$ ) by evaluating charcoal from three commercial 7-years-old clones of *Eucalyptus* sp. (GG100: *E. urophylla*, GG 157: *E. urophylla*, and GG 680: *E. urophylla* x *E. grandis*). In our study, charcoals from *Licania* sp. ( $0.656 \text{ g cm}^{-3}$ ), *D. excelsa* ( $0.600 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Manilkara* sp. ( $0.527 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Eschweilera* sp. ( $0.522 \text{ g cm}^{-3}$ ), *P. suaveolens* ( $0.521 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Pouteria* sp. ( $0.517 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Caryocar* sp.1 ( $0.504 \text{ g cm}^{-3}$ ), *B. gaudichaudii* ( $0.472 \text{ g cm}^{-3}$ ), and *Caryocar* sp.2 ( $0.408 \text{ g cm}^{-3}$ ) were the densest and, consequently, mechanically more resistant than the charcoals studied by Castro et al. [33], confirming their suitability for steelmaking purposes. Lima et al. [6] also recorded charcoals of wood wastes with CAD ranging from  $0.423$  (*Couratari guianensis*) to  $0.620 \text{ g cm}^{-3}$  (*D. excelsa*).

Simple linear models explained the variation of CAD at different final carbonization temperatures as a function of WBD (Table 6). The coefficients of determination ( $R^2$ ) above support this statement. It is worth noting that the increase in temperature reduced the  $R^2$  of the models at temperatures ranging from  $400$  ( $0.910$ ) to  $700^\circ\text{C}$  ( $0.859$ ).

**Table 6**

Linear models fitted by final carbonization temperature to explain the apparent density of laboratory-produced charcoal as a function of the wood basic density.

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	$r$	Model	$R^2$	$p$ -value
400	0.954*	$\text{CAD} = 0.6285\text{WBD} + 0.0254$	0.910	0.000001
500	0.944*	$\text{CAD} = 0.6029\text{WBD} + 0.0347$	0.891	0.000004
600	0.930*	$\text{CAD} = 0.5926\text{WBD} + 0.0414$	0.865	0.000011
700	0.927*	$\text{CAD} = 0.6311\text{WBD} + 0.0450$	0.859	0.000014

$r$  = Pearson's correlation coefficient, CAD = Charcoal apparent density, WBD = Wood basic density,  $R^2$  = Coefficient of determination. \*Significant correlations by  $t$  test, at 5% significance level.

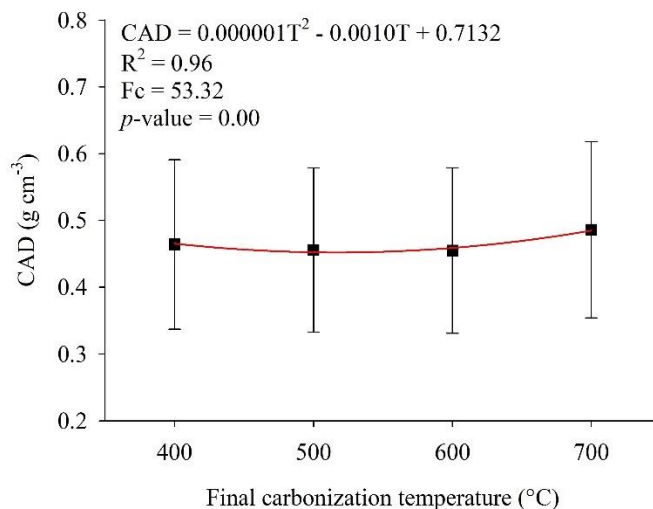
The lowest recommended CAD value for steel use is  $0.250 \text{ g cm}^{-3}$  [34]. Based on this minimum reference value, only the species *T. guianensis* would be considered unsuitable for steel use. Denser charcoals have high mechanical strength, which contributes to the reduction of fines, better reactivity, and temperature uniformity inside the blast furnace [35]. In addition, denser charcoals present greater energy release per unit volume in the steel reactor [34].

Although waste charcoals have CAD suitable for the steel industry, there is a need to classify them into density classes for homogenizing the loads previously to supply the blast furnace. Based on the results of this research, it is suggested the charcoal separation

into three density classes: class 1 ( $0.250 \leq \text{CAD} < 0.400 \text{ g cm}^{-3}$ ), class 2 ( $0.400 \leq \text{CAD} < 0.550 \text{ g cm}^{-3}$ ), and class 3 ( $\text{CAD} \geq 0.550 \text{ g cm}^{-3}$ ). Class 1 would be composed of the species *S. guianensis* ( $0.283 \text{ g cm}^{-3}$ ) and *Parkia* sp. ( $0.323 \text{ g cm}^{-3}$ ); class 2 by the species *Caryocar* sp. 2 ( $0.408 \text{ g cm}^{-3}$ ), *B. gaudichaudii* ( $0.472 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Caryocar* sp.1 ( $0.504 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Pouteria* sp. ( $0.517 \text{ g cm}^{-3}$ ), *P. suaveolens* ( $0.521 \text{ g cm}^{-3}$ ), *Eschweilera* sp. ( $0.522 \text{ g cm}^{-3}$ ), and *Manilkara* sp. ( $0.527 \text{ g cm}^{-3}$ ); and class 3 by the species *D. excelsa* ( $0.600 \text{ g cm}^{-3}$ ), and *Licania* sp. ( $0.656 \text{ g cm}^{-3}$ ). Nonetheless, considering this classification, charcoals of *T. guianensis* could be mixed with class 1 charcoals, avoiding losses of raw material in the process.

The  $R^2$  reduction of the fitted model to explain the CAD with the increase in temperature is related to the physical and chemical changes of the biomass subjected to carbonization, caused mainly by the degradation of the structural chemical components of the cell wall. Cellulose is the major component of the wood cell wall [36] and, therefore, has a more significant influence on density than the other chemical constituents (lignin and hemicelluloses). Results reported by Beall [37] indicate that cellulose ( $1.520 \text{ g cm}^{-3}$ ) is denser than lignin ( $1.347 - 1.366 \text{ g cm}^{-3}$ ).

The CAD of wood wastes showed a slight decrease of 2% up to the temperature of  $600^\circ\text{C}$  and an increase of 7% between  $600$  and  $700^\circ\text{C}$  (Fig. 5). The CAD averages produced at  $400$ ,  $500$ ,  $600$ , and  $700^\circ\text{C}$  were  $0.464 \pm 0.127$ ,  $0.456 \pm 0.123$ ,  $0.455 \pm 0.124$ , and  $0.486 \pm 0.132 \text{ g cm}^{-3}$ , respectively.



**Fig. 5.** Effect of the final carbonization temperature on the charcoal apparent density (CAD) of wood wastes from the Brazilian Amazonia.

The reduction of CAD between 400 and 600°C is associated with the release of volatile gases due to the degradation of carbohydrates belonging to the woody cell wall and the increase in charcoal porosity [35]. Above 600°C, there is a decrease in the release of volatiles, anatomical changes regarding the quantity, size, and shape of the vessels in the material, dimensional reduction associated with loss of mass, and an increase in the proportion of fibers per unit area. In addition, there is a possible structural rearrangement of the constituents of charcoal, mainly carbon, which gives rise to new, more resistant structures [13,38]. At higher temperatures, carbon atoms are restructured, culminating in a graphitic-like structure [39], which justifies the increase in CAD at the final temperature of 700°C. The reported decrease in CAD up to 600°C is considered insignificant due to its low magnitude (~2%). Although CAD had a higher average at 700°C (0.486 g cm<sup>-3</sup>), the values of GYC (26.5 – 32.1%) were lower than those observed at 400°C (34.9 - 42.0%). Thus, low-temperature carbonization is ideal because the gains in CAD are meager with the increase in this variable, but the losses in GYC are high. Considering the same heating rate, the carbonization cycle is longer at high carbonization temperatures, resulting in reduced productivity and increased gas emissions.



### 3.4. Effect of species and carbonization temperature on the specific consumption of firewood (SCF)

The effect of the interaction between species and temperature was significant ( $p \leq 0.05$ ) for the specific consumption of firewood in laboratory-scale charcoal production (Table 7).

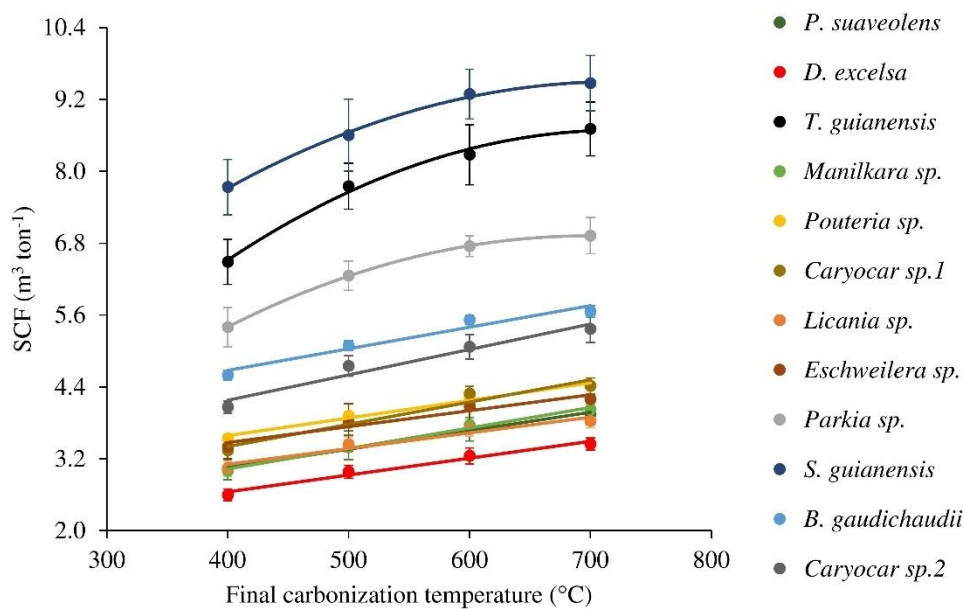
**Table 7**

Summary of analysis of variance of the specific consumption of firewood.

Source of variation	Degrees of freedom	Mean square	Fc	p-value
Species	11	80.416	1259.46*	0.00000
Temperature	3	18.324	286.99*	0.00000
Species x Temperature	33	0.233	3.64*	0.00005
Residuals	220	0.064		
CVe (%)	5.15			

Fc = F calculated, CVe = Experimental coefficient of variation. \* Significant at the 5% level of significance by the F test.

The species *D. excelsa* and *S. guianensis* showed the lowest and highest SCF at all evaluated temperatures. Simple linear (*B. gaudichaudii*, *Caryocar* sp.2, *Pouteria* sp., *Caryocar* sp.1, *Eschweilera* sp., *P. suaveolens*, *Manilkara* sp., *Licania* sp., and *D. excelsa*) and quadratic models (*S. guianensis*, *T. guianensis*, and *Parkia* sp.) explained the behavior of the species concerning SCF as a function of the increase in the final carbonization temperature (Fig. 6 and Table 8). The fitted models showed excellent fit parameters, especially  $R^2$ , ranging from 0.940 to 0.999.



**Fig. 6.** Specific consumption of firewood (SCF) of twelve species native to the Brazilian Amazonia as a function of the final carbonization temperature. Error bars refer to standard deviation by final carbonization temperature.

**Table 8**

Quadratic polynomial models fitted by species to explain the behavior of the specific consumption of firewood in charcoal production.

Species	Model	R <sup>2</sup>	Fc	p-value
<i>D. excelsa</i>	SCF = 0.0027T + 1.5767	0.978	34.68	0.00000
<i>Licania</i> sp.	SCF = 0.0027T + 2.0417	0.940	33.41	0.00000
<i>Parkia</i> sp.	SCF = -0.00002T <sup>2</sup> + 0.0238T - 1.4025	0.999	10.97	0.00108
<i>Pouteria</i> sp.	SCF = 0.0029T + 2.4300	0.968	19.76	0.00001
<i>B. gaudichaudii</i>	SCF = 0.0037T + 3.1920	0.956	52.45	0.00000
<i>Manilkara</i> sp.	SCF = 0.0034T + 1.6617	0.994	55.39	0.00000
<i>Caryocar</i> sp.2	SCF = 0.0042T + 2.4940	0.947	69.73	0.00000
<i>Eschweilera</i> sp.	SCF = 0.0026T + 2.4483	0.956	32.17	0.00000
<i>S. guianensis</i>	SCF = -0.00002T <sup>2</sup> + 0.0247T + 0.5808	0.997	10.97	0.00108
<i>P. suaveolens</i>	SCF = 0.0031T + 1.8117	0.991	45.15	0.00000
<i>T. guianensis</i>	SCF = -0.00002T <sup>2</sup> + 0.0300T - 2.1567	0.993	16.31	0.00007
<i>Caryocar</i> sp.1	SCF = 0.0036T + 1.9817	0.954	61.46	0.00000

SCF = Specific consumption of firewood, T = final carbonization temperature, R<sup>2</sup> = Coefficient of determination, Fc = F calculated.

The results indicate that increasing the final carbonization temperature raises the SCF; that is, the variables are directly proportional. The SCF of *D. excelsa* and *S. guianensis* increased 30.8 and 23.4%, respectively, with increasing temperatures up to 700°C. Carbonization at final temperatures of 400 and 500°C presented the lowest SCF values for all species, justifying the need for carbonization of wood wastes in this

temperature range. If the carbonization were carried out above 600°C, there would be a higher consumption of raw material to produce one ton of charcoal, implying in losses of firewood in the production of steel bio-reducer.

The Scott-Knott test revealed that *Licania* sp., *Manilkara* sp., and *P. suaveolens* showed similar SCF at 400°C, as did *Caryocar* sp.1, *Pouteria* sp., and *Eschweilera* sp. WBD influenced more the SCF than the GYC. High Pearson correlation coefficients at temperatures of 400 ( $r = -0.970$ ) and 500°C ( $r = -0.974$ ) for SCF and WBD corroborate this result. On the other hand, the correlations with the GYC varied between -0.33 (500°C) and -0.35 (400°C). Based on the classification by Watai [21], the woods of *Licania* sp., *Manilkara* sp., *P. suaveolens*, *Caryocar* sp.1, *Pouteria* sp., and *Eschweilera* sp. are of high density ( $0.750 \leq \text{WBD} < 0.950 \text{ g cm}^{-3}$ ). Charcoal production based on these species will consume less raw material and culminate in charcoal with higher CAD (see Fig. 3) and improved mechanical strength [35]. Thus, the carbonization of such species at 400°C is ideal for reducing the influence of wood heterogeneity on charcoal production and apparent density.

#### **4. Practical and policy implications of research and future perspectives**

This study investigated the behavior of wood wastes from twelve native species legally managed in Amazonia at different final carbonization temperatures. Furthermore, it demonstrates the evolution of research with wastes from forest management for energy purposes. Previous studies evaluated wood quality [5,18] and charcoal [6] of this biomass. Little information about the influence of carbonization process variables on the yield and quality of the bio-reducer is available in the literature.

The research showed that the future of charcoal production with this type of biomass must consider species or groups of species with similar properties to maximize the productivity of the kilns under industrial conditions. Current Brazilian legislation determines a ratio of 3 steres (st) of firewood to produce 1 meter of charcoal (mdc) [40]; however, the study showed that it is possible to reduce the consumption of raw material and increase the yield of the process by adjusting the final carbonization temperature. In this way, charcoal production units in Amazonia that operate based on groups of species and

controlled final temperatures can file volumetric yield studies with regulatory institutions to request the adjustment of the adopted technical index. Finally, future research should address the chemical composition and combustion of wood waste charcoals produced at different final carbonization temperatures. In addition, the carbonization of wastes in industrial brick kilns in Amazonia must be carried out based on temperature control, prioritizing groups of species and lower temperatures.

## 5. Concluding Remarks

The increase of the final carbonization temperature of wood wastes from the Amazonia reduces the gravimetric yield in charcoal, slightly increases the charcoal apparent density, and considerably increases the specific consumption of firewood.

Final temperatures from 400 to 500°C are ideal for charcoal production from Amazonian wood wastes. They guarantee the best process performance with a lower specific raw material consumption and better economic and environmental benefits, such as reducing gas emissions.

Charcoals from *Licania* sp., *D. excelsa*, and *Manilkara* sp. were the densest and, therefore, most suitable for the steel industry.

The charcoals from wood wastes must be classified, before being transported to the steel industries, into three density classes to homogenize the loads: class 1 ( $0.250 \leq \text{CAD} < 0.400 \text{ g cm}^{-3}$ ), class 2 ( $0.400 \leq \text{CAD} < 0.550 \text{ g cm}^{-3}$ ), and class 3 ( $\text{CAD} \geq 0.550 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Further studies should include the heating rate and carbonization time as sources of variation in the process and charcoal quality, besides tests to classify the charcoal according to CAD under field conditions to improve the quality of the steel bio-reducer.

## CRediT authorship contribution statement

**Michael Douglas Roque Lima:** Conceptualization, Methodology, Investigation, and Writing – Original draft. **Jonas Massuque, Lina Bufalino, and Fernanda Maria Guedes Ramalho:** Writing – Review & Editing. **Paulo Fernando Trugilho and Thiago de Paula Protásio:** Funding acquisition, Resources, Methodology, and Supervision. **Paulo**

**Ricardo Gherardi Hein:** Funding acquisition, Project administration, Conceptualization, Supervision, Validation, and Review.

### **Declaration of competing interest**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### **Acknowledgments**

We would like to thank the Laboratory of Technology of Forest Products of the Federal Rural University of Amazonia (UFRA, Brazil), Multiuser Laboratory of Biomaterials and Biomass Energy of the Federal University of Lavras (UFLA, Brazil), and Embrapa Eastern Amazon.

### **Funding**

This work was supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq - process n° 306793/2019-9), Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES - financing code 001), Amazonia Bank (financial support contract n° 2018/193), and Keilla Group.

### **Data Availability**

Datasets related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.17632/78nj7pz73w.1>, an open-source online data repository hosted at Mendeley Data.

### **References**

- [1] FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Forestry production

- and trade., (2017). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>.
- [2] EPE. Empresa de Pesquisa Energética, Brazilian energy balance - year 2019, EPE, Rio de Janeiro, 2020.
- [3] A. Uhlig, J. Goldemberg, S.T. Coelho, O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas, *Rev. Bras. Energ.* 14 (2008) 67–85.
- [4] IBÁ, Brazilian Tree Industry. Report 2019, IBÁ, São Paulo, 2019.
- [5] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, M.R. Assis, C.N. Xavier, L. Bufalino, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon, *Biomass and Bioenergy*. 140 (2020) 105660. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105660>.
- [6] M.D.R. Lima, R. Simetti, M.R.D. Assis, P.F. Trugilho, A.D.C.O. Carneiro, L. Bufalino, P.R.G. Hein, T.D.P. Protásio, Charcoal of logging wastes from sustainable forest management for industrial and domestic uses in the Brazilian Amazonia, *Biomass and Bioenergy*. 142 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105804>.
- [7] A.A. Pereira, M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, S. Numazawa, S.L. Goulart, T.P. Protásio, Grouping of wood residues from sustainable forest management aiming at bioenergy generation, *Sci. For.* 48 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n127.01>.
- [8] T. Rodrigues, A. Braghini Junior, Charcoal: a discussion on carbonization kilns, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 143 (2019) 104670. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104670>.
- [9] J.-C.M. Lin, Development of a high yield and low cycle time biomass char production system, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 487–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.009>.
- [10] F.T.M. Silva, C.H. Ataíde, Valorization of *Eucalyptus urograndis* wood via carbonization: product yields and characterization, *Energy*. 172 (2019) 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.159>.
- [11] Q. Gao, T. Zhang, Z. Feng, J. Yang, L. Ni, W. Hu, Z. Liu, Energy performances of

- molded charcoals from bamboo and Chinese fir blends: influence of pyrolysis temperatures and residence times, *Ind. Crops Prod.* 177 (2022) 114500. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114500>.
- [12] J.A. Fuwape, Effects of carbonisation temperature on charcoal from some tropical trees, *Bioresour. Technol.* 57 (1996) 91–94. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00027-2](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00027-2).
- [13] P.F. Trugilho, D.A. Silva, Influence of final carbonization temperature in the physical and chemical characteristics of the jatobá (*Himeneia courbaril* L.) charcoal, *Sci. Agrar.* 2 (2001) 1–8. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0960852496000272>.
- [14] A.F. Dias Júnior, L.P. Pirola, S. Takeshita, A.Q. Lana, J.O. Brito, A.M. Andrade, Higrscopicity of charcoal produced in different temperatures, *Cerne.* 22 (2016) 423–430. <https://doi.org/10.1590/01047760201622032175>.
- [15] J.C. Moulin, J.R.C. Nobre, J.P. Castro, P.F. Trugilho, M.D.C. Arantes, Effect of extractives and carbonization temperature on energy characteristics of wood waste in Amazon Rainforest, *Cerne.* 23 (2017) 209–218. <https://doi.org/10.1590/01047760201723022216>.
- [16] G.O. Machado, F. Vogel, M.M. Silva, Influence of temperature carbonization in physical, chemical and energy of charcoal from cinamomo (*Melia azedarach* L.), *Ambiência.* 10 (2014) 83–96. <https://doi.org/10.5935/ambiencia.2014.01.07>.
- [17] R. Abreu Neto, A.A. Assis, A.W. Ballarin, P.R.G. Hein, Dynamic hardness of charcoal varies according to the final temperature of carbonization, *Energy and Fuels.* 32 (2018) 9659–9665. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02394>.
- [18] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, R.C.C. Silva, L. Bufalino, S. Numazawa, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Colorimetry as a criterion for segregation of logging wastes from sustainable forest management in the Brazilian Amazon for bioenergy, *Renew. Energy.* 163 (2021) 792–806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.078>.
- [19] T.P. Protásio, P.F. Trugilho, A. Napoli, M.G. Silva, A.M. Couto, Mass and energy balance of the carbonization of babassu nutshell as affected by temperature, *Pesqui. Agropecu. Bras.* 49 (2014) 189–196. <https://doi.org/10.1590/S0100->

204X2014000300005.

- [20] B.L.C. Pereira, A.C.O. Carneiro, A.M.M.L. Carvalho, P.F. Trugilho, I.C.N.A. Melo, A.C. Oliveira, Study of thermal degradation of *Eucalyptus* wood by thermogravimetry and calorimetry, *Rev. Árvore*. 37 (2013) 567–576. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000300020>.
- [21] L.T. Watai, Personal communication, 1991.
- [22] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941: Madeira - determinação da densidade básica., Rio de Janeiro, 2003.
- [23] C.L.M. Martinez, A. Mashlakov, M.S. Jesus, M. Cardoso, G.M. Almeida, Carbonization of coffee wood for charcoal production, in: V Fórum Nac. Sobre Carvão Veg. e III Semin. Energ. Da Biomassa Florest., Belo Horizonte, 2019: p. 7.
- [24] P.F. Trugilho, D.A. Silva, F.J.L. Frazão, A.J. Regazzi, Caracterização de espécies nativas e exóticas amazônicas e do carvão vegetal, *Árvore*. 15 (1991) 144–151.
- [25] T.P. Protásio, M.D.R. Lima, M.V. Scatolino, A.B. Silva, I.C.R. Figueiredo, P.R.G. Hein, P.F. Trugilho, Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of *Eucalyptus* clones from Brazilian energy forests, *Renew. Energy*. 164 (2021) 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.057>.
- [26] R Core Team, R: a language and environment for statistical computing, R Foundation for Statistical Computing, Viena. Austria, 2019.
- [27] J.M.F.N. Costa, A. de C.O. Carneiro, A.M.M.L. Carvalho, L.A.G. Jacovine, B.R. Vital, S.O. Araujo, W.D. Canal, Influence of pyrolysis temperature in gas emissions, yields and coal density, *Rev. Ciência Da Madeira*. 11 (2020) 53–62. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v11n1p53-62>.
- [28] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [29] D. Ayhan, Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products, *Energy Convers. Manag.* 42 (2001) 1229–1238. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(00\)00110-2](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(00)00110-2).
- [30] B.A. Loureiro, T.A.S. Vieira, L.J. Costa, A.B. Silva, M.R. Assis, P.F. Trugilho, Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal



- properties, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 21 (2019) 619–630. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000417>.
- [31] T.P. Protásio, M.D.R. Lima, R.A.C. Teixeira, F.S. Rosário, A.C.C. Araújo, M.R. de Assis, P.R.G. Hein, P.F. Trugilho, Influence of extractives content and lignin quality of *Eucalyptus* wood in the mass balance of pyrolysis process, *BioEnergy Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10166-z>.
- [32] D. Xu, T. Ding, Y. Li, Y. Zhang, D. Zhou, S. Wang, Transition characteristics of a carbonized wood cell wall investigated by scanning thermal microscopy (SThM), *Wood Sci. Technol.* 51 (2017) 831–843. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0919-4>.
- [33] A.F.N.M. Castro, R.V.O. Castro, A.C.O. Carneiro, R.C. Santos, A.M.M.L. Carvalho, P.F. Trugilho, I.C.N.A. Melo, Correlations between age, wood quality and charcoal quality of *Eucalyptus* clones, *J. Brazilian For. Sci.* 40 (2016) 551–560. <https://doi.org/10.1590/0100-67622016000300019>.
- [34] M.R. Assis, L. Brancheriau, A. Napoli, P.F. Trugilho, Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review, *Wood Sci. Technol.* 50 (2016) 519–536. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>.
- [35] L.J. Costa, P.F. Trugilho, J.T. Lima, R. Simetti, T.A. Bastos, Mechanic characterization of charcoal of *Corymbia* clones, *Sci. For.* 45 (2017) 629–639. <https://doi.org/10.18671/scifor.v45n116.04>.
- [36] J. Guo, H. Zhou, J.S. Stevanic, M. Dong, M. Yu, L. Salmén, Y. Yin, Effects of ageing on the cell wall and its hygroscopicity of wood in ancient timber construction, *Wood Sci. Technol.* 52 (2018) 131–147. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0956-z>.
- [37] F.C. Beall, Density of hemicelluloses and their relationship to wood substance density, *Wood Fiber Sci.* 4 (1972) 114–116.
- [38] P.E. Ferrari, M.C. Rezende, Carbono polimérico: processamento e aplicação, *Polímeros Ciência e Tecnol.* 8 (1998) 22–30. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000400005>.
- [39] A.M. Couto, P.F. Trugilho, A. Napoli, J.T. Lima, J.R.M. Silva, T.P. Protásio, Quality of charcoal from *Corymbia* and *Eucalyptus* produced at different final carbonization temperatures, *Sci. For.* 43 (2015) 817–831. <https://doi.org/10.18671/scifor.v43n108.7>.

- [40] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Instrução normativa nº 15, de 20 de maio de 2016. Altera a Resolução no 411, de 6 de maio de 2009, que dispõe sobre procedimentos para inspeção de indústrias consumidoras ou transformadoras de produtos e subprodutos florestais madeireiros de origem nativa, Brazil, 2016.

**ARTIGO 4 – QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS DE  
RESÍDUOS DA AMAZÔNIA PRODUZIDOS EM FORNOS DE ALVENARIA POR  
MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Artigo formatado nas normas da revista Biomass and Bioenergy

## Qualidade e identificação de carvões vegetais de resíduos da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria por meio da espectroscopia no infravermelho próximo

Michael Douglas Roque Lima<sup>1\*</sup>, Fernanda Maria Guedes Ramalho<sup>1</sup>, Lina Bufalino<sup>2</sup>, Jonas Massuque<sup>1</sup>, Thiago de Paula Protásio<sup>3</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>1</sup>, Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras – UFLA, Departamento de Ciências Florestais, Lavras, CEP 37200-900, Minas Gerais, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, Instituto de Ciências Agrárias, Belém, CEP 66077-901, Pará, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, Parauapebas, CEP 68515-000, Pará, Brasil

**Resumo:** A diversidade de espécies tropicais, heterogeneidade da matéria prima residual do manejo florestal, escassez de especialistas em anatomia da madeira e a necessidade de diferenciar carvões vegetais de diversas espécies são fatores que atestam a necessidade de realizar estudo que vise contornar tais dificuldades e com rapidez. Dessa forma, esse trabalho objetivou avaliar a qualidade do carvão vegetal de resíduos madeireiros da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria, bem como discriminar os carvões quanto à origem por meio da assinatura espectral no infravermelho próximo. Esses fornos são amplamente utilizados na região Amazônica, apesar da ausência de controle técnico-científico do processo de carbonização. A densidade básica da madeira, bem como a umidade, densidade relativa aparente, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões vegetais foram determinadas. Os dados espectrais foram analisados por meio de análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). A densidade relativa aparente do carvão apresentou variação de 0,244 (*S. guianensis*) a 0,713 g cm<sup>-3</sup> (*D. excelsa*). Variações importantes para os teores de materiais voláteis (22,0 – 30,3%), cinzas (0,5 – 4,0%) e carbono fixo (67,4 – 74,9%) foram reportadas. Pequena banda de absorção foi observada entre os números de onda 5000 – 5500 cm<sup>-1</sup>. Não foram visualizados grupos claros de carvões pela PCA. *Licania* sp. e *P.*

*suaveolens* foram as espécies que mais confundiram os modelos PLS-DA. Com a retirada dessas espécies, o número de classificações corretas do modelo aumentou para próximo de 70%, tornando-se interessante para condições operacionais.

**Palavras-chaves:** espécies tropicais, biorredutor siderúrgico, carvoaria, NIRS

## 1 Introdução

O Brasil é o maior produtor e consumidor de carvão vegetal do mundo [1]. Em 2020, a produção brasileira de carvão vegetal representou 12% da produção mundial [2]. Nesse mesmo ano, o país produziu cerca 6,22 milhões de toneladas de carvão vegetal, sendo 6,12 milhões de toneladas destinadas ao consumo final energético. Cerca de 73% da produção nacional de carvão é consumida pelo setor industrial para produção de ferro-gusa e aço [3]. O carvão vegetal desempenha ações importantes na redução do minério de ferro nos altos fornos siderúrgicos, como fonte de energia, restaura o poder redutor do CO<sub>2</sub>, suporta a carga do minério e auxilia na percolação dos gases no interior do leito do reator [4]. Nesse sentido, o carvão vegetal pode substituir o carvão mineral nos processos siderúrgicos, dado a elevada reatividade e baixos teores de enxofre e nitrogênio [5,6].

A principal matéria prima utilizada para produzir carvão no Brasil são as florestas energéticas, especialmente de espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Corymbia* [7]. No território Amazônico, especialmente na região norte e nordeste do Brasil, onde está localizado o polo siderúrgico de Carajás, segundo maior do Brasil; os plantios homogêneos de *Eucalyptus* são incipientes. Segundo o relatório da Indústria Brasileira de Árvores [2], o Estado do Pará apresentou em 2020 o total de área plantada de 155.941 hectares, porém essa matéria prima é destinada para diversas finalidades, como celulose e papel, madeira serrada, painéis e carvão vegetal. Assim, são necessárias alternativas sustentáveis de biomassa legalizada para subsidiar a produção de biorredutor siderúrgico, como os resíduos madeireiros de planos de manejo florestal sustentável (PMFS).

Os PMFS representam dispositivo legal para a utilização racional de recursos naturais madeireiros e não madeireiros da Amazônia [8]. O principal produto do PMFS é a madeira em tora, que é majoritariamente utilizada para produção de madeira serrada.

Embora regulamentada e certificada, a cadeia de produção de madeira na Amazônia proveniente de florestas nativas gera muitos resíduos, principalmente nas etapas de exploração e processamento mecânico das toras. Lima et al. [9] relataram que cerca de 100.000 toneladas de resíduos madeireiros são produzidas anualmente em uma área de manejo florestal localizado no Estado do Pará, Brasil. O aproveitamento desses resíduos para produção de energia sustentável, como carvão e geração de calor por meio da queima direta, é previsto em legislações vigentes [10,11].

Poucos empresários e gestores detentores de PMFS na Amazônia dispõem de unidades de produção de carvão vegetal abastecidas com resíduos da exploração florestal (galhos, sapopemas e restos de troncos). Trata-se de uma biomassa heterogênea, em termos de composição (espécie), formatos (diâmetros e comprimentos) e propriedades (densidade básica e composição química), que são carbonizadas conjuntamente sem nenhum tipo de segregação [9]. Além disso, são carbonizadas em fornos de alvenaria do tipo rabo quente (um forno semiesférico, construído com combinação de argila e solo arenoso para evitar rachaduras), que são caracterizados como fornos de baixa tecnologia, com baixa eficiência de conversão e índices insatisfatórios de produtividade e rendimento gravimétrico em carvão vegetal, além de serem operados de forma empírica, baseado na cor e quantidade de fumaça [12]. Assim, há necessidade da utilização de técnicas para segregar esses carvões vegetais em classes de qualidade ou por espécie antes de serem conduzidos às unidades siderúrgicas para produção de ferro gusa, pois o desempenho operacional dos altos fornos depende da qualidade do carvão vegetal utilizado. Uma técnica com potencial de segregar carvão vegetal com rapidez em condições industriais é a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

A literatura demonstra que o NIR é sensível para distinguir carvões vegetais produzidos em diferentes processos de carbonização [13], temperatura de carbonização [14], origem do material precursor [15] e produtor [16]. Costa et al. [17] demonstraram o potencial do NIR em classificar carvões vegetais de lenha de *Eucalyptus* sp. quanto a temperatura final de carbonização (400, 500, 600 e 700°C). Carvões de madeiras plantadas e nativas foram diferenciados em cada temperatura de pirólise (300, 500 e 700°C) no estudo de Ramalho et al. [15]. Costa et al. [18] utilizou análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), em uma matriz de dados espectrais de carvões vegetais, e

verificaram níveis de classificações corretas acima de 95% para predição dos produtores e qualidade do carvão vegetal, em termos de carbono fixo. Identificações de carvões vegetais produzidos em condições de laboratório de três espécies da família Fabaceae foram realizadas por Vieira et al. [19]. Muñoz et al. [20] classificaram carvões vegetais de quatro espécies (*Hymenaea aurea*, *Mimosa scabrella*, *Tabebuia capitata* e *Eucalyptus alba*) produzidos em laboratório aplicando a análise de componentes principais nos dados espectrais. Os trabalhos citados avaliaram carvões vegetais produzidos em escala de laboratório e com matéria-prima consideravelmente distinta daquela disponível na região Amazônica. Por outro lado, na literatura se observa escassez de estudos com a técnica NIR visando distinguir carvões vegetais de resíduos madeireiros de diversas espécies tropicais da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria. Tais estudos serão relevantes para a indústria, que contará com o uso de carvão mais homogêneo, e para autoridades de fiscalização, que recorrem frequentemente aos especialistas em anatomia da madeira para identificar a origem desse importante produto.

A literatura apresenta vários estudos que demonstraram o potencial dos estudos anatômicos para identificação da origem do carvão vegetal [21–24]. Contudo, esse trabalho é oneroso e muito demorado e os especialistas são cada vez mais raros. Pesquisas que visem disponibilizar informações precisas e rápidas da qualidade e origem de carvões vegetais de resíduos madeireiros são importantes. Dessa forma, as questões científicas que nortearam o presente estudo foram: (i) Carvões de resíduos madeireiros da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria apresentam qualidade adequada para o uso industrial? (ii) Qual a exatidão do NIR em classificar carvões vegetais de resíduos da Amazônia quanto à espécie? Como hipóteses, destaca-se que: (i) embora a qualidade dos carvões vegetais seja influenciada negativamente pela tecnologia e subjetividade do funcionário no controle da carbonização, os carvões apresentam potencial para uso industrial; e (ii) devido ao NIR ser promissor na classificação de carvões produzidos em laboratório, essa técnica pode identificar a origem de carvões produzidos em fornos de alvenaria com exatidão significativa (>70%). O principal objetivo desse estudo foi avaliar a qualidade do carvão vegetal de resíduos madeireiros da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria, bem como discriminar os carvões quanto à origem por meio da assinatura espectral no infravermelho próximo.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Origem dos resíduos madeireiros

Os resíduos madeireiros analisados nesse estudo foram galhos de árvores de doze espécies nativas armazenados em pátio de estocagem de uma planta produtora de carvão vegetal ( $3^{\circ}30'$  e  $3^{\circ}45'S$  -  $48^{\circ} 30'$  e  $48^{\circ} 50'$  O; altitude de 87 m), localizada no município de Paragominas, Estado do Pará, Brasil. Essa unidade de produção utiliza como matéria-prima resíduos madeireiros do plano de manejo florestal sustentável da Fazenda Rio Capim, que é pertencente ao Grupo Keilla.

### 2.2 Amostragem e identificação das espécies tropicais

Doze (12) espécies tropicais foram selecionadas para o presente estudo, abrangendo espécies com densidade muito baixa ( $DB < 0,40 \text{ g cm}^{-3}$ ), baixa ( $0,40 \leq DB < 0,55 \text{ g cm}^{-3}$ ), média ( $0,55 \leq DB < 0,75 \text{ g cm}^{-3}$ ), alta ( $0,75 \leq DB < 0,95 \text{ g cm}^{-3}$ ) e muito alta ( $DB \geq 0,95 \text{ g cm}^{-3}$ ) [25]. As espécies selecionadas estão discriminadas na Tabela 1 e foram previamente caracterizadas em Lima et al. [9] e Lima et al. [26].



1 **Tabela 1** Lista de espécies Amazônicas selecionadas para o estudo.

Nome científico	Nome científico abreviado	Família botânica	Nome comum	Código
<i>Dinizia excelsa</i> Ducke	<i>D. excelsa</i>	Fabaceae	Angelim-vermelho	AN
<i>Manilkara</i> sp.	<i>Manilkara</i> sp.	Sapotaceae	Maçaranduba	MC
<i>Licania</i> sp.	<i>Licania</i> sp.	Chrysobalanaceae	Casca-seca	CS
<i>Pouteria</i> sp.	<i>Pouteria</i> sp.	Sapotaceae	Guajará-cinza	GC
<i>Eschweilera</i> sp.	<i>Eschweilera</i> sp.	Lecythidaceae	Matamatá	MT
<i>Caryocar</i> sp.1	<i>Caryocar</i> sp.1	Caryocaraceae	Piquiá	PQ
<i>Caryocar</i> sp.2	<i>Caryocar</i> sp.2	Caryocaraceae	Pequiarana	PA
<i>Pseudopiptadenia suaveolens</i> (Miq.) J.W.Grimes	<i>P. suaveolens</i>	Fabaceae	Timborana	TB
<i>Tapirira guianensis</i> Aubl.	<i>T. guianensis</i>	Anacardiaceae	Tapiririca	TP
<i>Parkia</i> sp.	<i>Parkia</i> sp.	Fabaceae	Fava-branca	FV
<i>Simaba guianensis</i> (Aubl.) Engl.	<i>S. guianensis</i>	Simaroubaceae	Marupá-amarelo	MP
<i>Brosimum gaudichaudii</i> Trécul	<i>B. gaudichaudii</i>	Moraceae	Inharé	IN

2

No pátio de estocagem foram identificadas e selecionadas 12 peças de resíduos, sendo 1 por espécie. Essas peças foram sinalizadas nas pilhas de madeira com auxílio de um funcionário experiente da empresa. Posteriormente, os resíduos foram retirados e seccionados em 6 toretes de madeira por espécie com comprimento aproximado de 60 cm. Em cada torete foram retirados discos de 30 e 20 cm de altura. Os discos de 20 cm foram utilizados para a retirada de amostras com dimensões de 4 cm (comprimento) x 4 cm (espessura) x 3 cm (largura), visando à identificação com base nos caracteres anatômicos na Xiloteca do Laboratório de Botânica da Embrapa Amazônia Oriental e a determinação da densidade básica. Os discos de 30 cm foram utilizados nas carbonizações em fornos de alvenaria da Fazenda Rio Capim.

### 2.3 Densidade básica das madeiras residuais

A densidade básica foi determinada com seis amostras de madeira por disco de 20 cm, seguindo os procedimentos da NBR 11941 [27], cujo volume foi obtido pelo método de imersão em água.

### 2.4 Produção e amostragem dos carvões vegetais

Seis (6) fornos de alvenaria utilizados industrialmente foram selecionados para o estudo. Os fornos foram padronizados com diâmetro da base de 3,20 m e altura de 2,5 m (Fig. 1) e possuem chaminé para emissão dos gases, além de 4 aberturas na parte superior e 7 aberturas na base do forno. O volume de madeira enforada foi de 10 m<sup>3</sup>.



**Fig. 1** Forno de alvenaria utilizado na carbonização dos resíduos madeireiros do manejo florestal sustentável.

Antes da carbonização, os discos de madeira foram previamente envolvidos por tela metálica hexagonal, identificados com plaquetas metálicas numeradas e, acondicionados na região central do forno durante a etapa de enchimento, onde a temperatura durante o processo de carbonização é menor, se comparada às regiões próximas as paredes do forno.

O ciclo de carbonização adotado foi de 12 dias, considerando as etapas de enchimento, fechamento, ignição, carbonização, resfriamento e descarregamento do forno. Ao final da carbonização, os toretes carbonizados foram retirados dos fornos e amostrados. Dez amostras de carvão na superfície rolante em cada peça carbonizada foram retiradas. Apenas um torete das espécies *Caryocar* sp.2, *Parkia* sp. e *B. gaudichaudii*. não foram carbonizados completamente, sendo desconsiderados na amostragem do carvão vegetal. Assim, 690 amostras foram analisadas das 720 amostras planejadas (12 espécies x 6 toretes carbonizados x 10 amostras).

## 2.5 Qualidade do carvão vegetal

A densidade relativa aparente do carvão vegetal foi determinada conforme adaptação da norma NBR 11941 [27], em que o volume da amostra foi determinado pelo método hidrostático. Procedimento similar foi reportado em estudos anteriores [6,7]. As

adaptações estão relacionadas ao tempo em que a amostra de carvão permaneceu em imersão (30 minutos) e o tempo de secagem em estufa com circulação de ar ( $105 \pm 2^\circ\text{C}$  por 2h).

A composição química imediata do carvão vegetal, ou seja, a determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, na base seca, foi realizada com base na norma [28].

## 2.6 Coleta dos espectros na região do infravermelho próximo

Antes da aquisição dos espectros, partículas de carvão (finos) produzidas pelo manuseio que estavam na superfície da amostra foram retiradas, de forma que favorecesse a obtenção dos dados espectrais. As leituras espectrais foram realizadas nas amostras produzidas em escala industrial (690 amostras). As leituras foram realizadas no modo reflectância difusa no equipamento Bruker (modelo MPA, Optik GmbH, Ettlingen, Germany). Os espectros foram obtidos em uma sala climatizada a uma temperatura de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  e umidade relativa de aproximadamente 65%. Para a aquisição dos espectros, foi considerada a faixa de radiação de  $3.500\text{ cm}^{-1}$  -  $12.500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ , por meio da esfera de integração. A aquisição dos dados espectrais foi realizada por meio do software OPUS versão 7.5 diretamente na superfície rolante das amostras de carvão vegetal com base no estudo de Costa et al. [18].

## 2.7 Análise estatística dos dados

Os dados da densidade básica da madeira, densidade relativa aparente e química imediata do carvão vegetal seguiram distribuição normal com variâncias homogêneas, o que permitiu a aplicação da análise de variância. O teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de significância, foi aplicado para a classificação univariada das espécies em relação as características supracitadas.

Os dados espectrais foram analisados com a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares - Discriminant Analysis*) no

software livre Chemoface versão 1.61 [29]. A PCA foi realizada com o objetivo de explorar previamente a dependência de dados e verificar a similaridade espectral dos dados obtidos.

A PLS-DA foi utilizada no desenvolvimento de modelos para classificação das espécies com base nos espectros coletados diretamente nas amostras de carvão vegetal. A classificação via PLS-DA será baseada na correlação de dois blocos de variáveis, X (variáveis independentes) e Y (variáveis dependentes). As variáveis independentes (X) serão a matriz de espectros NIR, enquanto as variáveis dependentes (Y) serão as classes de espécies. Para cada classe foi criada uma nova variável cujo valor atribuído foi 1. As amostras que não pertenciam à determinadas espécies receberam valor 0, como detalhadamente descrito em Costa et al. [18]. Os modelos foram ajustados por meio de dados espectrais tratados com primeira e segunda derivada e não tratados matematicamente. Dez variáveis latentes (VL) foram utilizadas para o ajuste dos modelos. Testes iniciais indicaram que esse número de VL minimizou a raiz do erro padrão médio e maximizou o coeficiente de determinação. Os *outliers* foram detectados por meio da análise gráfica dos resíduos.

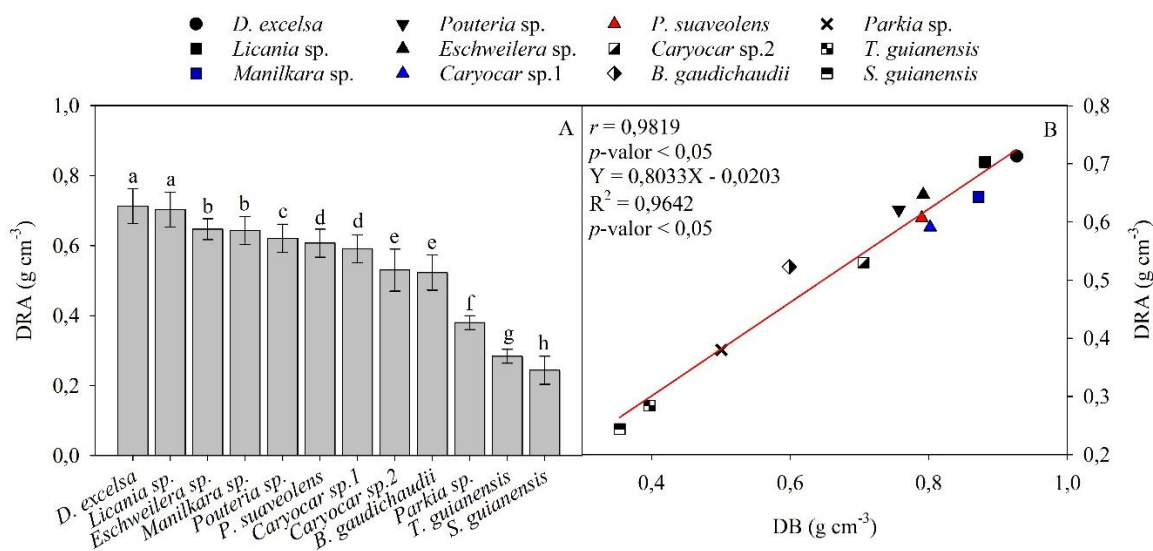
Na prática, as amostras de carvão vegetal foram agrupadas em 12 classes diferentes para a classificação das espécies: 1 (*D. excelsa*), 2 (*Manilkara* sp.), 3 (*Licania* sp.), 4 (*Pouteria* sp.), 5 (*Eschweilera* sp.), 6 (*Caryocar* sp.), 7 (*Caryocar* sp.), 8 (*P. suaveolens*), 9 (*T. guianensis*), 10 (*Parkia* sp.), 11 (*S. guianensis*) e 12 (*B. gaudichaudii*). Os modelos PLS-DA foram validados utilizando métodos de validação cruzada e independente. Considerando o método de validação independente, aproximadamente 70% dos dados espectrais compõem o conjunto de calibração, enquanto 30% dizem respeito ao conjunto de validação do modelo. Ao final, foi elaborada a matriz de confusão, em que foram discriminadas as porcentagens de erros e acertos após testar o modelo gerado pela análise PLS-DA.

### **3 Resultados e discussão**

#### **3.1 Qualidade do carvão vegetal**

Diferenças significativas foram detectadas entre as espécies para a densidade relativa aparente dos carvões vegetais produzidos em fornos de alvenaria (Fig. 2A). Esta

propriedade variou de 0,244 a 0,713 g cm<sup>-3</sup>, em que as espécies *D. excelsa* (0,713 g cm<sup>-3</sup>) e *Licania* sp. (0,703 g cm<sup>-3</sup>) apresentaram os carvões mais densos. Por outro lado, os carvões menos densos foram registrados para as espécies *S. guianensis* (0,244 g cm<sup>-3</sup>) e *T. guianensis* (0,284 g cm<sup>-3</sup>). A densidade relativa aparente do carvão se correlacionou positivamente com a densidade básica das madeiras residuais ( $r = 0,9819$ ) (Fig. 2B).



**Fig. 2** Densidade relativa aparente dos carvões vegetais produzidos em fornos de alvenaria (A) e relação da densidade básica da madeira com a densidade relativa aparente do carvão (B). Na Figura A, as barras verticais representam os valores médios e as linhas verticais o desvio-padrão. Diferentes letras minúsculas representam diferenças significativas pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de significância. Na Figura B, símbolos iguais referem-se aos grupos estatísticos formados pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de significância.

A densidade relativa aparente é uma importante propriedade para a caracterização e classificação de carvões vegetais para o uso siderúrgico. Carvões mais densos, especialmente com DRA acima de 0,250 g cm<sup>-3</sup> são mais indicados para o processo de transformação de minério de ferro em ferro gusa e outras aplicações industriais [30]. Embora os carvões tenham sido produzidos em fornos de alvenaria com baixo pacote tecnológico empregado, 91,7% das espécies avaliadas apresentaram DRA adequada para as essas finalidades, com exceção da *S. guianensis*. Os carvões mencionados são densos, pois as madeiras utilizadas são densas, favorecendo a produção de carvão vegetal mais resistente mecanicamente [6,31]. A utilização desses carvões como biorredutores siderúrgicos resultarão em menores custos de transporte e armazenamento, menor consumo específico de matéria prima, maiores estoques energéticos e de carbono fixo, melhor aproveitamento do volume útil do alto-forno siderúrgico e maior eficiência de conversão [32,33].

Efeito de espécie foi observado para a umidade na base seca (Ubs) e teor de cinzas (TCz) dos carvões industriais (Tabela 2). Com exceção da espécie *Parkia* sp. (17,1%), a maioria das espécies apresentaram carvões com Ubs  $\leq$  6%. O TCz segregou os carvões industriais em cinco grupos por meio do teste de Scott-Knott, em que as espécies *Manilkara* sp. (0,5%) e *Pouteria* sp. (4,0%) apresentaram a maior e a menor média, respectivamente. Em contraste, o fator espécie não sofreu efeito significativo dos teores de materiais voláteis (TMV) e carbono fixo (TCF) dos carvões.

**Tabela 2** Química imediata dos carvões vegetais produzidos em fornos de alvenaria.

Espécie	Ubs (%)	TMV (%)	TCz (%)	TCF (%)
<i>B. gaudichaudii</i>	4,6 $\pm$ 0,4 b	22,0 $\pm$ 4,0 a	3,1 $\pm$ 0,7 b	74,9 $\pm$ 3,6 a
<i>Manilkara</i> sp.	4,7 $\pm$ 0,4 b	25,6 $\pm$ 3,2 a	0,5 $\pm$ 0,2 e	73,9 $\pm$ 3,2 a
<i>Licania</i> sp.	5,6 $\pm$ 1,0 b	23,8 $\pm$ 1,7 a	3,4 $\pm$ 0,6 b	72,8 $\pm$ 1,8 a
<i>D. excelsa</i>	4,4 $\pm$ 0,4 b	27,4 $\pm$ 5,5 a	0,6 $\pm$ 0,2 e	72,0 $\pm$ 5,5 a
<i>P. suaveolens</i>	4,9 $\pm$ 0,2 b	27,4 $\pm$ 4,0 a	0,9 $\pm$ 0,3 e	71,7 $\pm$ 4,1 a
<i>Pouteria</i> sp.	3,7 $\pm$ 0,6 b	24,4 $\pm$ 4,7 a	4,0 $\pm$ 0,3 a	71,5 $\pm$ 4,8 a
<i>Eschweilera</i> sp.	4,3 $\pm$ 0,6 b	25,8 $\pm$ 6,2 a	2,8 $\pm$ 0,7 c	71,4 $\pm$ 5,8 a
<i>T. guianensis</i>	4,7 $\pm$ 0,4 b	27,3 $\pm$ 7,2 a	1,4 $\pm$ 0,4 d	71,4 $\pm$ 7,1 a
<i>S. guianensis</i>	6,0 $\pm$ 1,4 b	27,2 $\pm$ 3,0 a	2,2 $\pm$ 0,4 c	70,5 $\pm$ 3,3 a
<i>Caryocar</i> sp.2	4,7 $\pm$ 0,6 b	28,8 $\pm$ 4,7 a	1,8 $\pm$ 0,4 d	69,5 $\pm$ 4,5 a
<i>Parkia</i> sp.	17,1 $\pm$ 26,5 a	30,3 $\pm$ 4,9 a	1,6 $\pm$ 0,5 d	68,1 $\pm$ 4,4 a
<i>Caryocar</i> sp.1	5,8 $\pm$ 0,7 b	30,1 $\pm$ 2,1 a	2,5 $\pm$ 0,4 c	67,4 $\pm$ 2,0 a

Ubs = umidade na base seca, TMV = teor de materiais voláteis, TCz = teor de cinzas e TCF = teor de carbono fixo. Média  $\pm$  desvio padrão. Diferentes letras minúsculas representam diferenças significativas pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de significância.

Carvões com Ubs abaixo de 5% são recomendados para serem usados como bio redutor [30]. As espécies *Licania* sp. (5,6%), *S. guianensis* (6,0%), *Parkia* sp. (17,1%) e *Caryocar* sp.1 (5,8%) tiveram valores médios de Ubs acima do valor mencionado, o que torna necessário à sua blenda com carvões mais secos antes de serem utilizados na indústria ou permanecerem no pátio de estocagem da empresa para secagem. Carvões com umidade elevada apresentam redução do poder calorífico, indicando menor quantidade de energia liberada durante a queima do carvão nos reatores [34], maior a quantidade de energia necessária para aquecer e evaporar a água do interior do carvão vegetal [35] e maior dificuldade de ignição.

A literatura evidencia que os níveis de carbono fixo e voláteis do carvão vegetal variam de acordo com o local onde o carvão foi produzido dentro do forno [36]. Esse mesmo estudo registrou que a química imediata do carvão é controlada, entre outros fatores, pelo processo de carbonização. Isso explica a ausência de efeito de espécie para os teores de materiais voláteis e carbono fixo dos carvões vegetais de resíduos, pois as madeiras que originaram esses carvões foram acondicionadas de forma padronizada na região interna central do forno.

A DRA segregou os carvões em maior número de classes devido a maior variabilidade da densidade da madeira dos resíduos utilizados no processo de carbonização. Por outro lado, a literatura reporta menor variação dos teores de lignina dessas madeiras (30,2–38,1%) [9]. Além disso, não há controle da temperatura utilizada na carbonização. Esses resultados explicam a ausência de efeito significativo de espécie nos teores de carbono fixo e materiais voláteis.

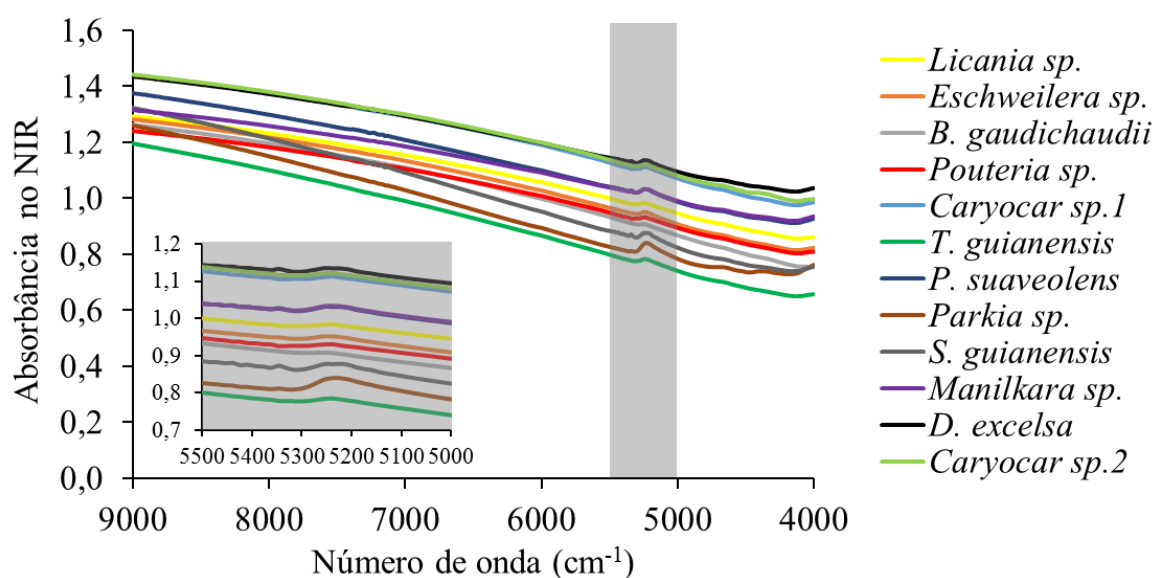
As faixas teóricas adequadas de variação dos teores de cinzas (< 5%) e de carbono fixo (70 – 80%) do carvão vegetal siderúrgico são abordadas no estudo de Souza et al. [37]. Todas as espécies estudadas apresentam conteúdo de cinzas abaixo de 5%. Por outro lado, *Caryocar* sp.2 (69,5%), *Parkia* sp. (68,1%) e *Caryocar* sp.1 (67,4%) apresentam teores de carbono fixo abaixo de 70%, o que não as qualifica para o uso siderúrgico. A literatura demonstra que a variação recomendada para o teor de materiais voláteis dos carvões siderúrgicos é de 20 a 25% [38]. Embora os carvões das espécies *B. gaudichaudii*, *Licania* sp. e *Pouteria* sp. apresentem os únicos valores médios de TMV dentro da faixa teórica mencionada, não existe uma regulamentação técnica própria do setor siderúrgico no Brasil para classificar carvões vegetais para a finalidade, especialmente provenientes de resíduos madeireiros do manejo florestal. Assim, mesmo que os carvões apresentem TCF menor que 70% e TMV fora da faixa reportada, podem ser utilizadas na indústria devido a sua alta densidade aparente.

Os carvões vegetais oriundos de madeiras tropicais apresentam propriedades muito distintas, o que corrobora a necessidade de tecnologia para identificar e qualificar os carvões produzidos em escala industrial, como a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), visando a otimização da produção e a melhoria da qualidade do ferro gusa produzido.



### 3.2 Espectros médios dos carvões industriais

Os espectros NIR médios não tratados matematicamente mensurados na superfície rolante dos carvões vegetais de resíduos madeireiros da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria são visualizados na Fig. 3. As linhas que estão situadas na região superior foram dos carvões com maior DRA (*D. excelsa*, *Caryocar* sp.1, *Caryocar* sp. 2 e *Manilkara* sp.), enquanto as linhas na região inferior foram dos carvões de espécies de menor DRA (*T. guianensis*, *Parkia* sp. e *S. guianensis*). Todas as espécies apresentaram uma pequena banda de absorção entre os números de onda 5500 e 5000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 3** Média dos espectros dos carvões vegetais produzidos em fornos de alvenaria não tratados matematicamente.

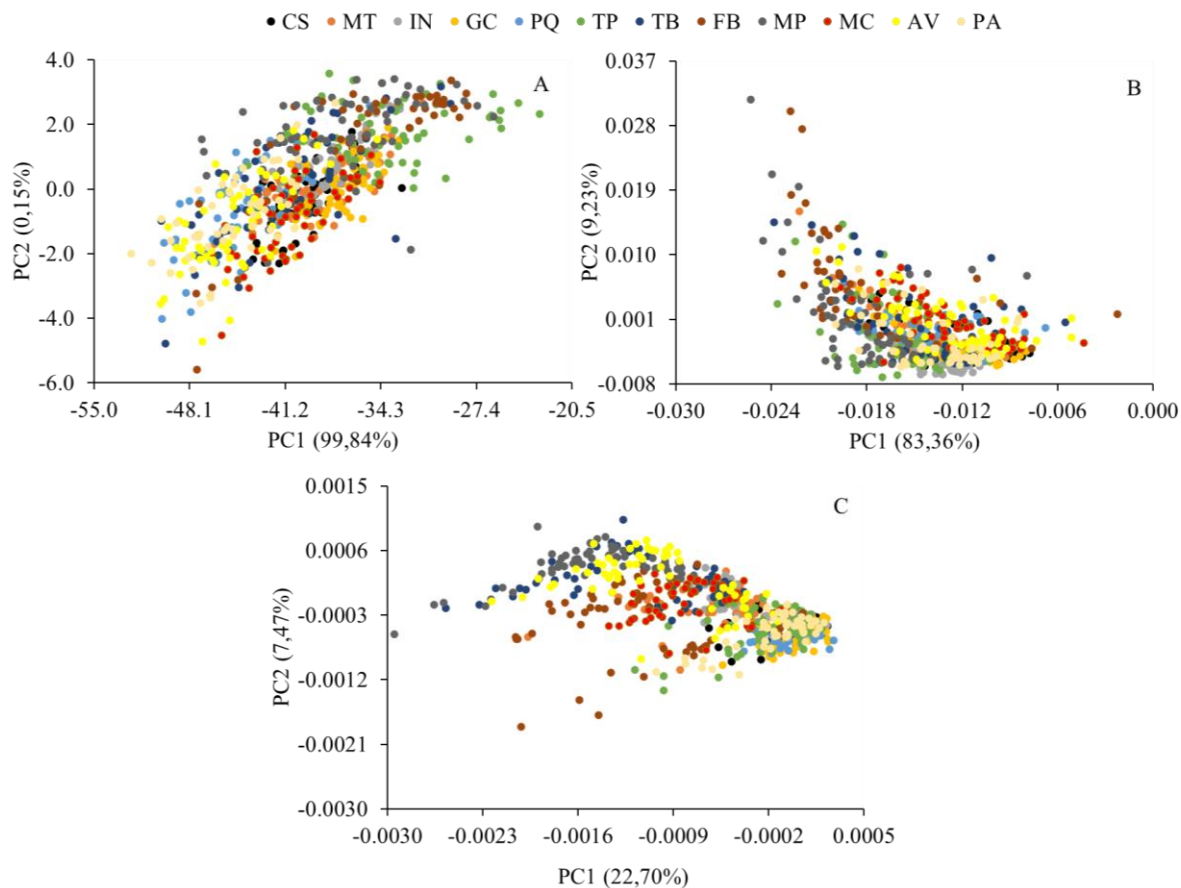
A assinatura espectral NIR é resultado da interação da luz com as moléculas constituintes do material, em que cada material apresenta uma resposta peculiar à radiação incidente [39]. Embora as assinaturas espectrais das espécies com carvões vegetais de maior e menor DRA tenha se concentrado nas zonas superior e inferior do gráfico, respectivamente, não é possível associar valores de DRA ou separar as espécies por meio de análise visual. Além disso, as linhas médias espectrais se sobrepõem na faixa estudada de número de onda (9000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

A carbonização causa degradação dos biopolímeros, resultando em alterações nos espectros NIR, pois estes refletem a composição do carvão vegetal. A literatura demonstra que a pequena banda de absorção na região do infravermelho apresentada pelos carvões vegetais é um comportamento padrão [20,40]. As bandas correspondentes mostram picos de absorção menores e, às vezes, nenhum pico. Isso reflete a degradação que os polímeros (celulose, hemiceluloses e lignina) sofrem durante o processo de carbonização [20]. Corroborando esses achados, Reis et al. [41] reportaram pequena absorção nas bandas 7200 e 5331  $\text{cm}^{-1}$  para carvões de *Prosopis alba* e de árvores de florestas nativas e plantadas na Argentina. A primeira banda é associada aos grupos O-H, combinações C-H, lignina, celulose e extrativos, enquanto a segunda banda está relacionada à celulose e hemiceluloses.

O grau de degradação sofrido por cada espécie submetida ao mesmo processo de carbonização pode ser visualizado, com picos de absorção e porção final do espectro distintos para cada espécie. A Análise de PCA foi desenvolvida para verificar a distribuição e similaridade dos carvões vegetais das espécies tropicais estudadas (ver tópico 3.3).

### 3.3 Análise de componentes principais (PCA)

A Figura 4 mostra os escores da PCA das 690 amostras de carvão vegetal produzidos em fornos de alvenaria na Amazônia Brasileira. Essa análise foi realizada para verificar possível formação de grupos entre as espécies baseados nos espectros. A variância acumulada dos dados espectrais brutos da superfície rolante dos carvões vegetais é de 99,99% (Fig. 4A). Quando os dados foram tratados com primeira (Fig. 4B) e segunda (Fig. 4C) derivada, as variâncias acumuladas somaram-se 92,59 e 30,17%, respectivamente.



**Fig. 4** Escores da análise de componentes principais de dados espectrais obtidos na superfície rolante dos carvões vegetais (A - espectros não tratados; B - tratados com primeira derivada; e C - tratados com segunda derivada) de madeiras residuais de 12 espécies nativas da Amazônia. Em que: CS = *Licania* sp., MT = *Eschweilera* sp., IN = *B. gaudichaudii*, GC = *Pouteria* sp., PQ = *Caryocar* sp.1, TP = *T. guianensis*, TB = *P. suaveolens*, FB = *Parkia* sp., MP = *S. guianensis*, MC = *Manilkara* sp., AV = *D. excelsa* e PA = *Caryocar* sp.2.

Não foram formados grupos claros nesta análise, em relação aos carvões de espécies tropicais produzidos em fornos de alvenaria, indicando que a PCA dos dados do NIR não é capaz de detectar diferenças no carvão das madeiras residuais da Amazônia. Resultados semelhantes foram reportados por Costa et al. [18], que avaliaram o potencial do NIR em distinguir carvões domésticos de diferentes produtores comerciais. A forte colinearidade entre os espectros NIR dos carvões vegetais é um fator importante para explicar esse resultado, pois segundo Monteiro et al. [13], a colinearidade deve desempenhar papel importante na análise de componentes principais, dificultando a interpretação dos resultados. Embora os tratamentos matemáticos tenham o objetivo de reduzir o efeito dos ruídos sobre os espectros, não melhoraram a variância acumulada dos dados espectrais e

nem promoveram a separação dos carvões em grupos de espécies. A aplicação do tratamento espectral resultou em maior redução na capacidade do PCA de capturar a variação entre as amostras de carvão vegetal, em acordo com os resultados reportados por Costa et al. [17] e Andrade et al. [42] avaliando dados espectrais de carvões vegetais de *Eucalyptus* sp. produzidos em laboratório.

Ramalho et al. [15] aplicaram a PCA nos espectros de carvões de espécies nativas (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. e *Apuleia* sp.) e exóticas (clones de *Eucalyptus* sp.) produzidos em três diferentes temperaturas finais (300°C, 500°C e 700°C). Nesse estudo, os carvões não foram diferenciados em nível de espécie, existindo uma lacuna importante a ser estudada quanto a origem do carvão vegetal. Por outro lado, o NIR foi capaz de informar a temperatura em que o carvão vegetal foi produzido, o que torna esta técnica promissora para classificar carvão vegetal em termos de qualidade, pois a carbonização em altas temperaturas, normalmente resulta em biorredutor com elevado teor de carbono fixo [31]. Dessa forma, o uso de um equipamento NIR portátil para classificação do carvão vegetal em condições operacionais pode ser alternativa promissora para destinar biorredutores mais adequados a utilização siderúrgica.

#### 3.4 Classificação das espécies por meio de modelo PLS-DA pelo método de validação cruzada

Modelos PLS-DA calibrados e validados pelo método de validação cruzada com dados espectrais brutos e tratados de carvões vegetais de resíduos madeireiros de doze espécies amazônicas estão na Tabela 3. Os modelos apresentaram variação de classificações corretas de 26,2 (dados tratados com 2d) a 54,2% (dados não tratados). O modelo PLS-DA ajustado com dados espectrais não tratados com algoritmos matemáticos apresentou baixo índice de acerto ao classificar as espécies *Licania* sp. (6,7%) e *P. suaveolens* (11,7%).

**Tabela 3** Resumo dos acertos pelo método de validação cruzada na classificação dos carvões de doze espécies por meio da análise de PLS-DA considerando os pré-tratamentos matemáticos utilizados.

Código	ST		1d		2d	
	N°	%	N°	%	N°	%
AV	41	68,3	25	41,7	12	20,0
CS	4	6,7	10	16,7	17	28,3
FV	19	38,0	19	38,0	24	48,0
GC	44	73,3	29	48,3	24	40,0
TP	48	80,0	47	78,3	2	3,3
IN	34	68,0	8	16,0	0	0,0
MC	36	60,0	34	56,7	3	5,0
MP	55	91,7	55	91,7	38	63,3
PQ	51	85,0	33	55,0	24	40,0
PA	15	30,0	8	16,0	21	42,0
TB	7	11,7	6	10,0	5	8,3
MT	20	33,3	12	20,0	11	18,3
Média	-	54,2	-	41,4	-	26,2

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada.

No geral, das 690 amostras analisadas por validação cruzada, o modelo ajustado com dados espectrais originais classificou corretamente 374 amostras (54,2%) (Tabela 4). O modelo confundiu 316 amostras provenientes de *Licania* sp. (56 amostras), *Eschweilera* sp. (40 amostras), *B. gaudichaudii* (16 amostras), *Pouteria* sp. (16 amostras), *Caryocar* sp.1 (9 amostras), *T. guianensis* (12 amostras), *P. suaveolens* (53 amostras), *Parkia* sp. (31 amostras), *S. guianensis* (5 amostras), *Manilkara* sp. (24 amostras), *D. excelsa* (19 amostras) e *Caryocar* sp.2 (35 amostras).

**Tabela 4** Classificação de amostras de carvões vegetais de doze espécies por meio de modelo PLS-DA usando validação cruzada e matriz de dados espectrais não tratados.

Código	Classificação dos carvões predita pelo NIR												Classificação correta		Total de amostras
	CS	MT	IN	GC	PQ	TP	TB	FB	MP	MC	AV	PA	n°	(%)	
CS	4		3	26	7	7			1	6	2	4	4	6,7	60
MT		20	7	7	4	4	2	1	2	6	5	2	20	33,3	60
IN			3	34	2		6		1	4			34	68,0	50
GC	2	1	1	44	6	6							44	73,3	60
PQ					51	3						6	51	85,0	60
TP		2	2	2	1	48			5				48	80,0	60
TB		2	3		6	3	7	2	21		15	1	7	11,7	60
FB			1		1	4	1	19	16	4	2	2	19	38,0	50
MP							1	2	55		2		55	91,7	60
MC		1			1		3	4	2	36	13		36	60,0	60
AV					5		4	2	5	3	41		41	68,3	60
PA	1			3	29			1		1		15	15	30,0	50
Classificação geral													374	54,2	690

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp.

As espécies *Licania* sp. e *P. suaveolens* foram alvos dos menores percentuais de acertos durante a classificação das amostras de carvão vegetal. *Licania* sp. foi a espécie que mais confundiu o modelo PLS-DA, cerca de 26 amostras classificadas erradas como *Pouteria* sp. Na classificação predita pelo NIR da espécie *P. suaveolens*, o modelo erroneamente classificou 36 amostras entre as espécies *D. excelsa* (15 amostras) e *S. guianensis* (21 amostras). Esses erros estão associados à similaridade verificada na fração orgânica do carvão vegetal, especialmente nos materiais voláteis e carbono fixo (ver Tabela 2), indicando maior sensibilidade as alterações na composição química no carvão vegetal.

Os dados espectrais dos carvões industriais das espécies *Licania* sp. e *P. suaveolens* foram retirados da calibração e validação do modelo PLS-DA, pois tiveram os menores valores de amostras classificadas corretamente por espécie. Sem as amostras das duas espécies mencionadas, os níveis de classificações corretas do modelo melhoraram, variando de 33,3 (dados tratados com 2d) a 67,4% (dados não tratados) (Tabela 5).

**Tabela 5** Resumo dos acertos pelo método de validação cruzada na classificação dos carvões de dez espécies por meio da análise de PLS-DA considerando os pré-tratamentos matemáticos utilizados.

Código	ST		1d		2d	
	Nº	%	Nº	%	Nº	%
AV	50	83,3	27	45,0	16	26,7
FV	19	38,0	19	38,0	21	42,0
GC	47	78,3	40	66,7	36	60,0
TP	47	78,3	43	71,7	8	13,3
IN	33	66,0	15	30,0	0	0,0
MC	34	56,7	32	53,3	6	10,0
MP	57	95,0	54	90,0	47	78,3
PQ	50	83,3	34	56,7	21	35,0
PA	21	42,0	10	20,0	22	44,0
MT	26	43,3	17	28,3	13	21,7
Média	-	67,4	-	51,1	-	33,3

AV = *D. excelsa*, FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1 e MT = *Eschweilera* sp. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada.

A matriz de confusão (Tabela 6) demonstrou que o modelo PLS-DA acertou a classificação de 384 amostras de carvão vegetal de um total de 570 amostras. A espécie *S. guianensis* apresentou índice de acerto de 95,0%, enquanto *Parkia* sp. obteve 38,0%. A maior parte das espécies teve acertos acima de 70%, o que é importante para a classificação de biorredutor siderúrgico. A espécie *Caryocar* sp.2 apresentou maior número de amostras de carvão vegetal confundidas como *Caryocar* sp.1, o que pode estar associado a similaridade das espécies.

**Tabela 6** Classificação de amostras de carvões vegetais de dez espécies por meio de modelo PLS-DA usando validação cruzada e matriz de dados espectrais não tratados.

Código	Classificação dos carvões predita pelo NIR										Classificação correta		Total de amostras
	MT	IN	GC	PQ	TP	FB	MP	MC	AV	PA	n°	(%)	
MT	26	6	9	2	3		3	3	6	2	26	43,3	60
IN	3	33	3		5	1	5				33	66,0	50
GC	1	1	47	6	5						47	78,3	60
PQ				50	3					7	50	83,3	60
TP	2	1	4	2	47		4				47	78,3	60
FB		1		2	5	19	13	5	3	2	19	38,0	50
MP							57		3		57	95,0	60
MC	1		1	1		3	3	34	17		34	56,7	60
AV				1		2	4	3	50		50	83,3	60
PA			3	24				1	1	21	21	42,0	50
Classificação geral											384	67,4	570

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp.

Nisgoski et al. [43] reportaram acurácia semelhante avaliando dados espectrais de carvões vegetais de seis espécies do bioma Caatinga (*Combretum leprosum*, *Croton argyrophyloides*, *Jatropha mutabilis*, *Luetzelburgia auriculata*, *Mimosa tenuiflora* e *Poincianella bracteosa*). Os autores verificaram que os dados espectrais brutos compreendidos no intervalo de número de onda de 4000-10000  $\text{cm}^{-1}$  promoveram nível de acerto da fonte do carvão vegetal em torno de 67%. Mesma acurácia foi verificada quando os autores utilizaram o intervalo de número de onda de 5500-6000  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que pode ser utilizado para discriminação de carvões vegetais.

Reis et al. [41] registraram níveis de classificações correta da madeira (88,89%) maior do que os valores reportados para carvão vegetal (86,11%) produzido em laboratório. Isso ocorreu porque durante o processo de carbonização, os principais componentes químicos da madeira sofreram degradação (acima de 400°C) e outras substâncias (como extrativos) volatilizaram [44].

A literatura demonstra que quanto menor a temperatura final de carbonização, mais fácil é para segregar os carvões vegetais com base na assinatura espectral e maior a precisão dos modelos PLS-DA. Quando a temperatura de carbonização aumenta, os espectros das amostras de carvão mudam, distinguindo-se do espectro da madeira, que é a origem do carvão. Em temperaturas mais baixas, existem polímeros e macromoléculas,



como celulose e lignina, que não sofrem conversão parcial ou completa em carvão. Assim, a interação entre a radiação e os constituintes químicos do carvão a partir de 300 °C é mais informativa, permitindo distinguir as amostras com maior precisão [15]. Dessa forma, destaca-se a necessidade do controle da temperatura na produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros em fornos de alvenaria na Amazônia, pois a falta de controle reduz a precisão dos modelos PLS-DA na classificação dos carvões vegetais. Isso demonstra o desafio associado a identificação das espécies tropicais utilizadas no processo de carbonização.

### 3.5 Classificação das espécies por meio de modelo PLS-DA pelo método de validação independente

A Tabela 7 expressa a performance do modelo PLS-DA validado pelo método independente na classificação de amostras de carvão vegetal produzidos em fornos de alvenaria por espécie. Este método de validação apresentou resultados melhores que aqueles apresentado pelo método de validação cruzada, com variação de acertos de 28,7 (dados tratados com 2d) a 60,0% (dados brutos). Novamente, as espécies *Licania* sp. (30%) e *P. suaveolens* (10%) apresentaram os menores índices de classificação correta pelo modelo PLS-DA.

**Tabela 7** Resumo dos acertos pelo método de validação independente na classificação dos carvões de doze espécies por meio da análise de PLS-DA considerando os pré-tratamentos matemáticos utilizados.

Código	ST		1d		2d	
	Nº	%	Nº	%	Nº	%
AV	16	80,0	9	45,0	6	30,0
CS	6	30,0	5	25,0	8	40,0
FV	7	41,2	7	41,2	9	52,9
GC	14	70,0	9	45,0	5	25,0
TP	17	85,0	13	65,0	0	0,0
IN	12	75,0	3	18,8	0	0,0
MC	11	55,0	11	55,0	3	15,0
MP	19	95,0	17	85,0	15	75,0
PQ	17	85,0	8	40,0	10	50,0
PA	9	52,9	6	35,3	5	29,4
TB	2	10,0	2	10,0	2	10,0
MT	8	40,0	3	15,0	3	15,0
Média		60,0		40,4		28,7

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada.

Com base na Tabela 8, a espécie *Licania* sp. apresentou 14 amostras classificadas erradas, em que *Pouteria* sp. foi a espécie que mais se assemelhou a espécie mencionada, com 5 amostras classificadas erroneamente. Por outro lado, 18 amostras de *P. suaveolens* foram classificadas como de *Caryocar* sp.1 (2 amostras), *Parkia* sp. (3 amostras), *S. guianensis* (6 amostras) e *D. excelsa* (7 amostras). As espécies *B. gaudichaudii* (75,0%), *Pouteria* sp. (70,0%), *Caryocar* sp.1 (85,0%), *T. guianensis* (85,0%), *S. guianensis* (95,0%) e *D. excelsa* (80,0%) apresentaram níveis de acerto pelo modelo  $\geq 70\%$ .

**Tabela 8** Classificação de amostras de carvões vegetais de doze espécies por meio de modelo PLS-DA usando validação independente e matriz de dados espectrais não tratados.

Código	Classificação dos carvões predita pelo NIR												Classificação correta		Total de amostras
	CS	MT	IN	GC	PQ	TP	TB	FB	MP	MC	AV	PA	n°	(%)	
CS	6	1	1	5	1	3			1	1		1	6	30,0	20
MT		8	2	1		2		1	1	1	2	2	8	40,0	20
IN			12			2			2				12	75,0	16
GC		1	1	14	2	2							14	70,0	20
PQ					17							3	17	85,0	20
TP						17		1	2				17	85,0	20
TB					2		2	3	6		7		2	10,0	20
FB								7	7		2	1	7	41,2	17
MP									19		1		19	95,0	20
MC							2		1	11	6		11	55,0	20
AV					1			1	2		16		16	80,0	20
PA				1	6			1				9	9	52,9	17
Classificação geral													138	60,0	230

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp.

As espécies *Licania* sp. e *P. suaveolens* novamente reduziram a precisão do modelo PLS-DA. Com a retirada dos espectros dos carvões dessas espécies, houve um aumento dos acertos na classificação das dez espécies restantes, chegando a 69,5% para o modelo ajustado sem tratamento matemático dos dados espectrais (Tabela 9).

**Tabela 9** Resumo dos acertos pelo método de validação cruzada na classificação dos carvões de dez espécies por meio da análise de PLS-DA considerando os pré-tratamentos matemáticos utilizados.

Código	ST		1d		2d	
	N°	%	N°	%	N°	%
AV	16	80,0	12	60,0	7	35,0
FV	6	35,3	6	35,3	9	52,9
GC	14	70,0	11	55,0	9	45,0
TP	16	80,0	14	70,0	1	5,0
IN	12	75,0	4	25,0	1	6,3
MC	11	55,0	10	50,0	3	15,0
MP	19	95,0	19	95,0	12	60,0
PQ	17	85,0	7	35,0	9	45,0
PA	10	58,8	7	41,2	5	29,4
MT	11	55,0	5	25,0	2	10,0
Média	-	69,5	-	50,0	-	30,5

AV = *D. excelsa*, FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1 e MT = *Eschweilera* sp. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada. ST = sem tratamento matemático; 1d = primeira derivada; 2d = segunda derivada.

O modelo ajustado com dez espécies demonstrou que seis tiveram níveis de acertos  $\geq 70\%$ , são elas: *B. gaudichaudii* (75,0%), *Pouteria* sp. (70,0%), *Caryocar* sp.1 (85,0%), *T. guianensis* (80,0%), *S. guianensis* (95,0%) e *D. excelsa* (80,0%) (Tabela 10). De 190 amostras, 132 (69,5%) foram corretamente classificadas pelo modelo PLS-DA. Com apenas 6 amostras classificadas corretamente (35,3%), a espécie *Parkia* sp. foi a que mais confundiu o modelo, sendo sete amostras preditas como *S. guianensis*.

**Tabela 10** Classificação de amostras de carvões vegetais de dez espécies por meio de modelo PLS-DA usando validação independente e matriz de dados espectrais não tratados.

Código	Classificação dos carvões predita pelo NIR										Classificação correta		Total de amostras
	MT	IN	GC	PQ	TP	FB	MP	MC	AV	PA	n°	(%)	
MT	11	2			1	1	1		2	2	11	55,0	20
IN		12	1		1		2				12	75,0	16
GC	1	1	14	2	2						14	70,0	20
PQ				17						3	17	85,0	20
TP				1	16	2	1				16	80,0	20
FB					1	6	7	1	2		6	35,3	17
MP							19		1		19	95,0	20
MC							1	11	7	1	11	55,0	20
AV				1		1	2		16		16	80,0	20
PA			1	5					1	10	10	58,8	17
Classificação geral											132	69,5	190

AV = *D. excelsa*, CS = *Licania* sp., FB = *Parkia* sp., GC = *Pouteria* sp., TP = *T. guianensis*, IN = *B. gaudichaudii*, MC = *Manilkara* sp., MP = *S. guianensis*, PA = *Caryocar* sp.2, PQ = *Caryocar* sp.1, TB = *P. suaveolens* e MT = *Eschweilera* sp.

Níveis de acertos próximos de 70% para predição da origem de carvões vegetais são considerados elevados, especialmente produzidos em fornos de alvenaria com baixa tecnologia associada e controle de processo baseado na experiência do colaborador.

O uso do NIR na discriminação de carvões de madeiras residuais de espécies tropicais da Amazônia apresenta resultados interessantes, especialmente por serem produzidos em fornos do tipo rabo quente controlados de forma empírica. O estudo demonstrou valor médio de classificação correta dos carvões próximo a 70%. Acredita-se que o maior controle do processo de carbonização, a definição de curvas de carbonização por espécie ou grupos de espécies e o emprego de fornos com maior aparato tecnológico, pode melhorar os níveis de acerto do modelo PLS-DA. Isso será fundamental para a melhoria/diferenciação dos teores de carbono fixo dos carvões que, por sua vez, poderá

influenciar o desempenho do NIR e das técnicas multivariadas utilizadas na classificação dos carvões e identificação das espécies.

Os resultados desta pesquisa poderão ser utilizados por pesquisadores, agentes de fiscalização, poder público e empreendedores que estejam interessados na melhoria da rastreabilidade das origens dos carvões vegetais comercializados na Amazônia.

#### **4 Limitações do estudo e perspectivas futuras**

O estudo abordou a classificação quanto a origem de carvões vegetais de resíduos madeireiros de 12 espécies tropicais da Amazônia produzidos em fornos de alvenaria. Outros estudos foram publicados na literatura sobre os resíduos do manejo florestal sustentável [6,9,26,45,46]. No entanto, pelo nosso conhecimento, esta pesquisa é a primeira que reporta a identificação das espécies a partir de amostras de carvão vegetal carbonizadas em escala operacional. Apesar de constituir um número baixo de espécies, considerando que na Amazônia são exploradas e comercializadas mais de 80 espécies por plano de manejo, a retirada de duas espécies do banco de dados da calibração e validação, melhorou a precisão do modelo PLS-DA. Além disso, os carvões vegetais foram produzidos em fornos de alvenaria com baixo aparato tecnológico associado, que são fornos amplamente utilizados na região Amazônica, onde o processo é conduzido de forma empírica, baseado na experiência do carbonizador. Recomendam-se novos estudos com maior controle da matéria-prima e do processo, com maior número de espécies no banco de dados, com intuito de melhorar a precisão.

#### **5 Conclusões**

Carvões vegetais de resíduos do manejo florestal sustentável produzidos em fornos de alvenaria apresentam densidade relativa aparente adequada para o uso siderúrgico. Não foi verificado efeito de espécie nos teores de materiais voláteis e carbono fixo dos carvões de madeiras residuais, indicando baixa variação para essas propriedades. Não foram visualizados grupos claros de carvões pela análise de componentes principais. *Licania* sp. e *P. suaveolens* foram as espécies que mais confundiram os modelos PLS-DA. Com a

retirada dessas espécies do banco de dados da calibração, o número de classificações corretas do modelo PLS-DA aumentou para próximo de 70%. Os novos estudos devem avaliar carvões produzidos em fornos melhorados que permitam o controle da temperatura de carbonização e testar o efeito do número de espécies na precisão do modelo classificatório.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – processo nº 306793/2019–9), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - código de financiamento 001), Banco da Amazônia (contrato de apoio financeiro nº 2018/193), Grupo Keilla, Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais da Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA, Brasil), Laboratório Multiusuário de Biomateriais e Energia de Biomassa da Universidade Federal de Lavras (UFLA, Brasil) e Embrapa Amazônia Oriental.

### **Referências**

- [1] FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, Forestry production and trade, 2017.
- [2] IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ annual report, IBÁ, São Paulo, 2021.
- [3] EPE, Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2021: ano base 2020, EPE, Rio de Janeiro, 2021.
- [4] A.M. Couto, P.F. Trugilho, A. Napoli, J.T. Lima, J.R.M. Silva, T.P. Protásio, Quality of charcoal from Corymbia and Eucalyptus produced at different final carbonization temperatures, *Sci. For.* 43 (2015) 817–831. <https://doi.org/10.18671/scifor.v43n108.7>.
- [5] T. Rodrigues, A. Braghini Junior, Technological prospecting in the production of charcoal: a patent study, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 111 (2019) 170–183. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.080>.
- [6] M.D.R. Lima, R. Simetti, M.R.D. Assis, P.F. Trugilho, A.D.C.O. Carneiro, L.

- Bufalino, P.R.G. Hein, T.D.P. Protásio, Charcoal of logging wastes from sustainable forest management for industrial and domestic uses in the Brazilian Amazonia, *Biomass and Bioenergy*. 142 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105804>.
- [7] T.P. Protásio, M.D.R. Lima, M.V. Scatolino, A.B. Silva, I.C.R. Figueiredo, P.R.G. Hein, P.F. Trugilho, Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of Eucalyptus clones from Brazilian energy forests, *Renew. Energy*. 164 (2021) 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.057>.
- [8] Brazil, Ministério do Meio Ambiente. Lei N° 12.727, de 17 de Outubro de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa, *Diário Oficial da União, Brazil*, 2012.
- [9] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, M.R. Assis, C.N. Xavier, L. Bufalino, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon, *Biomass and Bioenergy*. 140 (2020) 105660. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105660>.
- [10] Brazil, Ministério do Meio Ambiente. Instrução normativa MMA n° 5 de 11 de Dezembro de 2006. Dispõe dos procedimentos técnicos para elaboração, apresentação, execução e avaliação técnica de Planos de Manejo Florestal Sustentável - PMFS nas florestas primitivas, Brazil, 2006.
- [11] PARÁ, Instrução Normativa SEMA N° 5 DE 2015 (2015) Dispõe sobre procedimentos técnicos para elaboração, apresentação, execução e avaliação técnica de Plano de Manejo Florestal Sustentável – PMFS nas florestas nativas exploradas ou não e suas formas de sucessão , 2015.
- [12] M.R. Peláez-Samaniego, M. Garcia-Perez, L.B. Cortez, F. Rosillo-Calle, J. Mesa, Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 1063–1086. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.10.018>.
- [13] T.C. Monteiro, R.V. Silva, J.T. Lima, P.R.G. Hein, A. Napoli, Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources, *Cerne*. 16 (2010) 381–390. <https://www.golder.com/insights/block-caving-a-viable-alternative/>.

- [14] L.R. Costa, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy, *Biomass and Bioenergy*. 112 (2018) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.017>.
- [15] F.M.G. Ramalho, P.R.G. Hein, J.M. Andrade, A. Napoli, Potential of near-infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose, *Energy & Fuels*. 31 (2017) 1593–1599. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02446>.
- [16] A.C.P.R. Costa, F.M.G. Ramalho, L.C. Ribeiro, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared spectroscopy, *Biomass and Bioenergy*. 127 (2019) 105280. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105280>.
- [17] L.R. Costa, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, Evaluation and classification of eucalypt charcoal quality by near infrared spectroscopy, *Biomass and Bioenergy*. 112 (2018) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.017>.
- [18] A.C.P.R. Costa, F.M.G. Ramalho, L.R. Costa, P.F. Trugilho, P.R.. Hein, Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared spectroscopy, *Biomass and Bioenergy*. 127 (2019) 105280. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105280>.
- [19] H.C. Vieira, J.X. Santos, D.V. Souza, P.D.A. Rios, G.I.B. Muñiz, S.R. Morrone, S. Nisgoski, Near-infrared spectroscopy for the distinction of wood and charcoal from Fabaceae species: comparison of ANN, KNN and SVM models, *For. Syst.* 29 (2020) e020. <https://doi.org/10.5424/fs/2020293-16965>.
- [20] G.I.B. Muñiz, M.E. Carneiro, S. Nisgoski, M.G.L. Ramirez, W.L.E. Magalhães, SEM and NIR characterization of four forest species charcoal, *Wood Sci. Technol.* 47 (2013) 815–823. <https://doi.org/10.1007/s00226-013-0539-6>.
- [21] M.M. Braga Júnior, F.I.B. Souza, L.E.L. Melo, Forestry control in the Brazilian Amazon II: charcoal anatomy of 21 species, *IAWA J.* 42 (2021) 299–321. <https://doi.org/10.1163/22941932-bja10058>.
- [22] C.R.V. Perdigão, M.M.B. Júnior, T.A.P. Gonçalves, C.S. Araujo, F.A. Mori, A.C.M.C. Barbosa, F.I.B. Souza, J.P. Motta, L.E.L. Melo, Forestry control in the Brazilian Amazon I: wood and charcoal anatomy of three endangered species,



- IAWA J. 41 (2020) 490–509. <https://doi.org/10.1163/22941932-bja10016>.
- [23] M.M. Braga Júnior, D.S.S. Santana, G.L. Rêgo, F.I.B. Souza, L.E.L. Melo, Effects of carbonization in the anatomical structure of *Alexa grandiflora*'s Ducke wood, *Rev. Ciências Agrárias*. 62 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.22491/rca.2019.3027>.
- [24] M.M. Braga Junior, T.S. Matos, G.M. Andrade, L.J. Santos, A.L.M. Vieira, T.A.P. Gonçalves, S. Nisgoski, J.P. Motta, L.E.L. Melo, Forestry control in the Brazilian Amazon: charcoal anatomy of tree species from protected areas, *Aust. J. Bot.* 70 (2021) 13–31. <https://doi.org/10.1071/BT21062>.
- [25] L.T. Watai, Personal communication, 1991.
- [26] M.D.R. Lima, F.M.G. Ramalho, P.F. Trugilho, L. Bufalino, A.F. Dias Júnior, T.P. Protásio, P.R.G. Hein, Classifying waste wood from Amazonian species by near-infrared spectroscopy (NIRS) to improve charcoal production, *Renew. Energy*. 12 (2022) 3224. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.048>.
- [27] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941: Madeira - determinação da densidade básica., Rio de Janeiro, 2003.
- [28] ASTM, American Society for Testing and Materials. D1762-84. Standard test method for chemical analysis of wood charcol, ASTM International, Philadelphia, 2013. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R13.2>.
- [29] C.A. Nunes, M.P. Freitas, A.C.M. Pinheiro, S.C. Bastos, Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 2003–2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>.
- [30] M.R. Assis, L. Brancheriau, A. Napoli, P.F. Trugilho, Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review, *Wood Sci. Technol.* 50 (2016) 519–536. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>.
- [31] R.C. Silva, R. Marchesan, M.R. Fonseca, A.C.C. Dias, L.C. Viana, Influence of the final carbonization temperature on the characteristics of tropical species charcoal, *Pesqui. Florest. Bras.* 38 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.4336/2018.pfb.38e201801573>.
- [32] P.L. FROEHLICH, A. MOURA, Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações, *Rev. Tecnol. e Tendências*. 9 (2014) 13–32. <https://periodicos.feevale.br/seer/index.php/revistatecnologiaetendencias/article/view>

/1329/2063.

- [33] A.C.C. Araújo, L.J. Costa, P.P.C. Braga, R.M. Guimarães Neto, M.F.V. Rocha, P.F. Trugilho, Wood and charcoal energy properties of *Cenostigma macrophyllum*: subsidies to sustainable use, *Pesqui. Florest. Bras.* 38 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.4336/2018.pfb.38e201701546>.
- [34] C. Syred, A.J. Griffiths, N. Syred, D. Beedie, D. James, A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP), *Fuel.* 85 (2006) 1566–1578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.10.026>.
- [35] A.L. Missio, B.D. Mattos, D.A. Gatto, E.A. Lima, Thermal analysis of charcoal from fast-growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content, *J. Wood Chem. Technol.* 34 (2014) 191–201. <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.852588>.
- [36] M.G. Mendes, P.A. Gomes, J.B. Oliveira, Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal, in: W.R. Penedo (Ed.), *Produção e Util. Carvão Veg.*, CETEC, Belo Horizonte, 1982: pp. 77–89.
- [37] N.D. Souza, J.B. Amodei, C.N. Xavier, A.F. Dias Júnior, A.M. Carvalho, Case study of a carbonization plant: evaluation of features and quality of charcoal aiming steel use, *Floresta e Ambient.* 23 (2016) 270–277. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.106114>.
- [38] F.T.M. Silva, C.H. Ataíde, Valorization of *Eucalyptus urograndis* wood via carbonization: product yields and characterization, *Energy.* 172 (2019) 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.159>.
- [39] C. Pasquini, Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 198–219. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>.
- [40] F. Davrieux, P.L.A. Rousset, T.C.M. Pastore, L.A. Macedo, W.F. Quirino, Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1093–1097. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500016>.
- [41] C.A. Reis, A.B. Cisneros, E.L. Silva, G.I.B. Muñoz, S.R. Morrone, S. Nisgoski, NIR spectroscopy and wood anatomy to distinguish *Prosopis alba* wood and charcoal from natural and planted forest, *Int. Wood Prod. J.* 10 (2019) 168–177. <https://doi.org/10.1080/20426445.2019.1701173>.

- [42] C.R. Andrade, P.F. Trugilho, P.R.G. Hein, J.T. Lima, A. Napoli, Near infrared spectroscopy for estimating eucalyptus charcoal properties, *J. Near Infrared Spectrosc.* 20 (2012) 657–666. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1028>.
- [43] S. Nisgoski, F.R.R. Batista, T.L. Naide, N.C.C. Laube, A.C.R. Leão, G.I.B. Muñoz, Discrimination of wood and charcoal from six caatinga species by near-infrared spectroscopy, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 20 (2018) 199–210. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005002401>.
- [44] N.-H. Kim, R.B. Hanna, Morphological characteristics of *Quercus variabilis* charcoal prepared at different temperatures, *Wood Sci. Technol.* 40 (2006) 392–401. <https://doi.org/10.1007/s00226-005-0062-5>.
- [45] M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, U.O. Barros Junior, R.C.C. Silva, L. Bufalino, S. Numazawa, P.R.G. Hein, T.P. Protásio, Colorimetry as a criterion for segregation of logging wastes from sustainable forest management in the Brazilian Amazon for bioenergy, *Renew. Energy.* 163 (2021) 792–806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.078>.
- [46] A.A. Pereira, M.D.R. Lima, E.P.S. Patrício, S. Numazawa, S.L. Goulart, T.P. Protásio, Grouping of wood residues from sustainable forest management aiming at bioenergy generation, *Sci. For.* 48 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n127.01>.