



<http://dx.doi.org/10.12702/VIII.SimposFloresta.2014.29-669-1>

Aplicação da técnica de infravermelho médio (MIR) na análise química imediata de carvão vegetal

Rafaela M. R. Bezerra¹, Ana C. de O. Neves¹, Alexandre S. Pimenta¹, Kássio M. G. de Lima¹, Mary A. B. de Carvalho¹, Luan H. B. de Araújo¹, Camila C. da Nóbrega¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte (rafaengfloresta@gmail.com; carolinaneves00@hotmail.com; aspimenta@ufrnet.br; kassiolima@gmail.com; eamaryannecarvalho@hotmail.com; luan_henriqueba@hotmail.com; camila_cnobrega@hotmail.com)

Resumo: A espectroscopia no infravermelho médio com transformada em Fourier (FT-IR) é uma técnica rápida, que requer um mínimo preparo da amostra. Este trabalho teve como objetivo a aplicação da técnica de infravermelho médio (MIR) na análise química imediata de carvão vegetal, determinando-se os teores de carbono fixo, tendo como referência para calibração, o método clássico de laboratório. Foram utilizados diferentes grupos de carvão vegetal totalizando em 151 amostras, sendo os espectros obtidos em um espectrômetro Bruker ALPHA FTIR equipado com um acessório de ATR. Estes passaram por pré-tratamentos, seleção de variáveis e seleção de outliers. O melhor PLS foi o dX15 e o melhor AG foi o X, essa escolha foi feita com base no erro médio quadrático de previsão (RMSEP) de 1.88 e 2.62 respectivamente e com base no número de variáveis latentes (VL) de 7 e 5 respectivamente. Através da aplicação da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) foi possível a quantificação de carbono fixo em diferentes tipos de carvão, através de uma metodologia simples e rápida que não utiliza reagentes, apenas espectros e modelos.

Palavras-chave: Carbono fixo; Espectros; Calibração multivariada.

1. Introdução

O conhecimento da composição química do carvão vegetal reveste-se de grande importância para o setor siderúrgico e metalúrgico, principalmente quando o insumo é destinado a produção de ferro gusa (CORRÊA, 1988). Entretanto, essa análise compõe-se de procedimentos que demanda até mais de 24 horas para serem obtidos, por envolver uma ampla rotina de análises laboratoriais.

Dentre os métodos instrumentais para análise não destrutiva de substâncias orgânicas, a espectroscopia no infravermelho (IRS) tem como vantagens a rapidez, a capacidade de processamento de inúmeras amostras, uma alta confiabilidade dos resultados (KELLNER et al., 2004).

Nos últimos anos, houve um relevante crescimento da espectroscopia no infravermelho médio, o que se deve provavelmente à procura por métodos analíticos mais rápidos e limpos, onde se evita o emprego de reagentes agressivos e a geração de resíduos danosos ao meio ambiente (FERRÃO, 2004). A espectroscopia no infravermelho médio com transformada em Fourier (FT-IR) é uma técnica rápida, que requer um mínimo preparo de amostras, a qual permite a análise qualitativa de compostos orgânicos (ROHMAN; MAN, 2010). Portanto, um espectro de infravermelho possui mais informações do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, atuando como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Este trabalho teve como objetivo a aplicação da técnica de infravermelho médio (MIR) na análise química imediata de carvão vegetal, determinando-se os teores de carbono fixo, tendo como referência para calibração, o método clássico de laboratório.

2. Material e Métodos

Nesse trabalho foram utilizadas amostras de carvão de caju *Anacardium occidentale* (grupo 1), briquetes de carvão de coco (grupo 2), carvão comercial (grupo 3) carvão de marca desconhecida (grupo 4), carvão Ypiranga (grupo 5), carvão Qualitá (grupo 6) e carvão de jurema-preta *Mimosa tenuiflora* (grupos 7, 8 e 9). As amostras foram submetidas a análise química imediata seguindo-se os procedimentos estabelecidos nas normas ASTM D-1762-64 “Chemical Analysis of Wood Charcoal” e ABNT NBR 8112/83 Carvão Vegetal - Análise Imediata.

Os espectros foram obtidos a partir das 151 amostras do carvão moído no Laboratório de Química Biológica e Quimiometria, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte em um espectrômetro Bruker ALPHA FTIR equipado com um acessório de ATR, com um tempo para cada leitura de 26 s (32 varreduras) por espectro. Os espectros foram adquiridos em duplicata e importados para o Matlab

7.1 (Math-Works, Natick, USA) com o PLS toolbox (Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, WA, USA, version 7.5.2).

Inicialmente foi feito o carregamento dos espectros seguido da média para cada amostra. Os métodos de pré-tratamentos utilizados foram a suavização, 1ª e 2ª derivada e correção do espalhamento de luz (msc) e as amostras divididas em um conjunto de calibração com 100 amostras e outro de previsão 51 amostras.

A análise de componentes principais (PCA) foi feita para agrupar amostras com características semelhantes. Em seguida iniciou-se as construções dos modelos através da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) usada para calibração multivariada, junto ao PLS foram aplicados as seleções de variáveis IPLS (regressão pelo método dos mínimos quadrados por intervalos), APS (algoritmo das projeções sucessivas), AG (algoritmo genético) e a seleção de outliers (amostras anômalas) todos tentando melhorar os modelos.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 pode-se observar o espectro MIR das 151 amostras de carvão obtido na região de 500 a 4000 nm com 1666 variáveis sem tratamento.

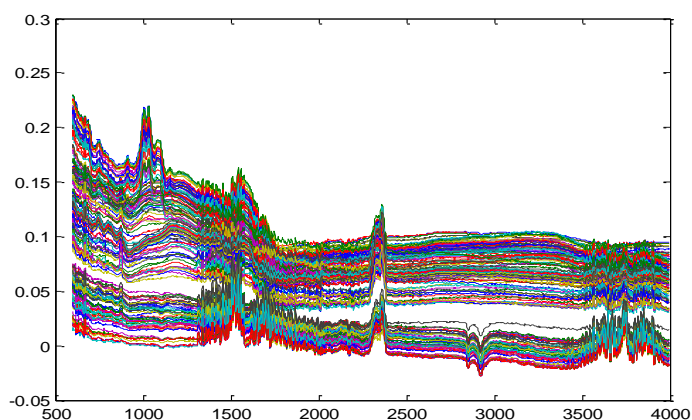


FIGURA 1 – Espectros originais das 151 amostras de carvão.

O melhor PLS foi o dX15 e o melhor AG foi o X, essa escolha foi feita com base no erro médio quadrático de previsão (RMSEP) de 1.88 e 2.62 respectivamente e com base no número de variáveis latentes (VL) 7 e 5 respectivamente. Para a escolha do número de variáveis, foi observado a relação entre os erros de validação cruzada e previsão, os quais apresentaram melhores resultados quando utilizava entre 5 e 7 variáveis latentes (Tabela 1).

TABELA 1 – Resultados para os melhores modelos de PLS e AG

Modelos	R _{cal}	RMSECV	R _{prev}	RMSEP	VL	Erro Rel(%)
PLS X	0,820395	4,33273	0,957825	2,72946	5	4,1494
PLS dX6	0,88303	3,77131	0,902012	3,88291	7	5,4667
PLS dX15	0,851827	3,68672	0,978059	1,88102	7	2,9179
AG X	0,831171	4,19934	0,964075	2,62387	5	3,9889
AG dX15	0,92168	2,67824	0,977976	2,46319	11	3,8210

RMSEP = erro médio quadrático de previsão para o conjunto de validação externa/ RMSECV = erro médio quadrático de validação cruzada/ R_{cal}= Coeficiente de correlação de calibração / R_{prev}=coeficiente de correlação de previsão / Erro Rel(%) = erro relativo

O resultado para o PLS dX15 apresentando um coeficiente de correlação de previsão de 0,97 corrobora com o resultado obtido por Barcellos (2007) que trabalhou com NIR para determinação das propriedades do carvão vegetal com espécies nativas e do gênero *Eucalyptus* obtendo-se coeficiente de correlação igual a 0,97 para previsão de teores de carbono fixo.

4. Conclusão

Através da aplicação da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) junto a métodos de calibração multivariada foi possível a quantificação de carbono fixo em diferentes tipos de carvão, através de uma metodologia simples e rápida que não utiliza reagentes, apenas espectros e modelos.

5. Referências

- BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, 2007. Disponível em: <<http://www.ipef.br/servicos/teses/arquivos/barcellos,dc-d.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2014.
- CORRÊA, A. A. Conversão química de madeiras da amazônia: carvão e briquetes de carvão vegetal. **Acta Amazônica**, v.18, n1/2, p.93-108, 1988. Disponível em: <<https://acta.inpa.gov.br/fasciculos/18-2/PDF/v18n2a10.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2014.
- FERRÃO, M. F. et al. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, Campinas-SP, v. 24, n.3, p. 333-340, 2004. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612004000300005>>
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055p.

KELLNER, R. et al. **Analytical chemistry**: a modern approach to analytical science. 2.ed. New York: WILEY, 2004. 1209p.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v.43, n.3, p.886-892, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.006>>.