

BIORREFINARIAS: CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DO TOCANTINS POR ESPECTROSCOPIA NIR ALIADA A QUIMIOMETRIA VISANDO A OBTENÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS E CONDICIONADORES DE SOLO



Artigo Original
Original Article
Artículo Original

Biorrefinarias: characterization of residual biomasses of Tocantins by NIR Spectroscopy allied to chemiometry for the obtainment of chemical insumption and soil conditioners

Biorrefinerías: caracterización de biomásas quimiometría residual tocantins de NIR Espectroscopía allied dirigido a la adquisición de insumos químicos y acondicionadores del suelo

Luana Priscilla Rodrigues Macedo^{*1}, Magale Karine Karine Diel Rambo¹

¹Graduada em Licenciatura em Química, Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, Brasil.

²Docente em Licenciatura em Química, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Brasil.

*Correspondência: Universidade Federal do Tocantins – Campus de Araguaína, Avenida Paraguai, s/nº, esquina com a Rua Uxiramas Setor Cimba | 77824-838 | Araguaína/TO. e-mail luananaly@hotmail.com

Artigo recebido em 30/10/2015. Aprovado em 09/12/2015. Publicado em 24/02/2017.

RESUMO

A calibração multivariada associada à espectroscopia NIR foi utilizada para a determinação dos parâmetros energéticos e de qualidade da biomassa de café, como método alternativo aos atuais métodos de referência. Além de determinar múltiplos constituintes químicos em um curto intervalo de tempo, o método proposto é mais barato que o tradicional e minimiza a geração de resíduos. Dessa maneira, os modelos de calibração multivariados empregando regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foram aplicados nos espectros obtidos pelo infravermelho próximo foram desenvolvidos para prever as seguintes propriedades da casca de café: umidade, cinzas, carbono fixo e teor de voláteis. Resultados significativos foram obtidos, com R^2 cal, val superiores a 0.76, erros relativos inferiores a 12,00%, baixo número de amostras anômalas removidas e ainda baixo número de fatores foram necessários para a construção dos modelos de calibração. Sendo assim o método proposto neste trabalho evidencia a relevância da utilização da metodologia, tanto do ponto de vista econômico quando se avalia os parâmetros de qualidade (por ser um método com melhor relação custo/benefício), como também ambiental, já que resíduos da indústria de café foram utilizados e demonstraram potencial de aproveitamento para produção de energia.

Palavras-chave: análise aproximada, espectroscopia NIR, PLS.

ABSTRACT

The multivariate calibration associated with NIR spectroscopy was used to determine the energy and quality parameters of the coffee biomass as an alternative method to the current reference methods. In addition to determining multiple chemical constituents in a short time interval, the proposed method is cheaper than traditional and minimizes waste generation. Thus, the multivariate calibration models employing partial least squares regression (PLS) were applied to spectra obtained by the near infrared were developed to predict the following properties of the coffee bark: moisture, ash, fixed carbon and volatile content. Significant results were obtained with R^2 cal, val values higher than 0.76, relative errors lower than 12.00%, low number of anomalous samples removed, and a low number of factors were required for the construction of the calibration models. Therefore, the method proposed in this study shows the relevance of the methodology used, both from the economic

point of view when evaluating the quality parameters (because it is a more cost-effective method), and also environmental, since waste from the industry Of coffee were used and demonstrated the potential of use for energy production.

Keywords: Approximate analysis, NIR spectroscopy, PLS.

RESUMEN

Se utilizó la calibración multivariante asociado con NIR espectroscopia para determinar los parámetros de energía y la calidad de la biomasa de café como un método alternativo a los métodos de referencia existentes. Además de determinar varios componentes químicos en un corto intervalo de tiempo, el método propuesto es más barato que el tradicional y reduce al mínimo la generación de residuos. Por lo tanto, los modelos de calibración multivariante mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) se aplicaron a los espectros obtenidos por infrarrojo cercano se han desarrollado para predecir los siguientes café vainas propiedades: humedad, cenizas, carbono fijo y de contenido volátil. se obtuvieron resultados significativos con R2 cal, val mayor que 0,76, errores relativos a menos de 12.00%, bajo número de muestras anómalas retirados y aún bajo número de factores fueron necesarios para la construcción de modelos de calibración. Así, el método propuesto en este estudio pone de relieve la importancia de la utilización de la metodología, tanto desde el punto de vista económico en la evaluación de los parámetros de calidad (que es un método con una mejor relación coste / beneficio), así como del medio ambiente, como residuos de la industria el café se utilizaron y mostró su uso potencial para la producción de energía.

Descriptores: Análisis aproximado, espectroscopia NIR, PLS.

INTRODUÇÃO

O Brasil, em 2016, conservou sua posição de maior produtor e exportador mundial de café com uma produção de 49,67 milhões de sacas (de 60 kg) (ICO, 2016). Sendo relevante destacar que o cultivo majoritário está presente nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia, Paraná e Goiás, correspondendo cerca de 98,65% da produção nacional.

O café é uma das matérias-primas mais relevantes dentro do comércio brasileiro e estrangeiro (BARBIN et al., 2014). Além de que, seu uso não está pertinente apenas ao consumo do grão, mas também a outras importantes atividades, especialmente no aproveitamento de seus resíduos.

A quantidade de resíduos procedente de produtos agrícolas no mundo é muito grande. São gerados cerca de 65% de resíduos em atividades florestais, e 35% de resíduos agropecuários. Entre os resíduos agrícolas, a casca de arroz, o bagaço da cana de açúcar e a casca de café são os principais. Por exemplo, no processo de fabricação do café são

produzidos 21% de resíduos sólidos, ou seja, cascas de café, onde para cada 1kg de frutos de café colhidos, são gerados cerca de 0,18 kg de cascas (MURTHY, 2012).

Além do grande volume produzido, de biomassa de cascas de café também apresentam algumas características que as tornam desejáveis para uma possível aplicação energética, pois dispõem de poder calorífico próximo de $17.500 \text{ kJ.kg}^{-1}$, energia essa que pode ser utilizada pela própria indústria como fonte de combustível (CEPEL, 2000).

A propriedade química da casca, dos grãos crus, e a qualidade da bebida do café, podem ser afetadas por vários fatores, tais como: composição físico-química, espécies, local de cultivo, manejo de adubação, forma de colheita, armazenamento, torração, condições de estocagem, umidade, cinzas entres outros (MARTINS et al., 2005).

Alguns desses parâmetros tais como os teores de umidade e cinzas, podem ser utilizados a fim de demonstrar o potencial da casca de café como combustível; também na verificação de fraudes do

grão do café vendido. Já teores como carbono fixo e materiais voláteis são utilizados como indicativos do potencial energético da matéria-prima de café.

Várias pesquisas têm sido realizadas no intuito de aproveitar os resíduos da produção do café (casca, borra) em um leque de produtos tais como, na indústria de fertilizantes (SHUBERT, 1987), na produção de carvão ativado (PAULA, 2006), etanol (GOUVEA et al., 2009; TEHRANI et al., 2015) combustível (MAGALHÃES et al., 2008), entre outras inúmeras aplicações (KIRAN et al., 2014; KRZYZANIAK et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015; RAMBO, 2013).

Dessa maneira, é importante realizar pesquisa a respeito das propriedades presente na casca de café, para que possa observar possíveis aplicações e aquisição de produtos como fonte energética e observar (teor de umidade, cinzas, materiais voláteis, carbono fixo) (KLAUTAU, 2008; SASMAL *et al.*, 2012), e no controle da qualidade, através da determinação dos constituintes químicos para obtenção de produtos com qualidade (ALESSANDRINI et al., 2008; MORGANO et al., 2007; PIZARRO et al., 2007).

Neste sentido, os produtores e as indústrias de café tem investido em tecnologias cada vez mais rápidas e otimizadas para análise dos parâmetros de qualidade de seus produtos. Essa rapidez tem sido alcançada graças à aliança entre espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) com a quimiometria.

A espectroscopia NIR apresenta espectros com bandas alargadas, superpostas e de fraca absorção, tornando difícil sua interpretação. Porém, esse problema pode ser contornado tratando os dados espectrais com o uso de técnicas quimiométricas, obtendo-se assim espectros de fácil interpretação.

Ou seja, os dados espectrais necessitam de algum tipo de pré-tratamento. Este pré-tratamento espectral é uma ferramenta matemática que tem a

finalidade de reduzir e/ou eliminar fatores indesejáveis (distorções espectrais, bandas sobrepostas, alargamento de linha de base), sem alterar as informações espectroscópicas contidas neles (SIESLER et al., 2002).

Deve-se ter cuidado, no momento do pré-processamento, pois se for feito de forma inadequada pode remover informação útil e, por isso, um reexame deve sempre ser realizado após o pré-processamento.

Vários pré-tratamentos podem ser aplicados nos espectros antes da obtenção dos modelos de calibração. Destacando, que o método certo vai depender da composição dos analitos presentes e dos tipos de variações presente nos dados espectrais (MARTENS, 1996).

Entre os pré-processamentos mais utilizados estão às derivadas. Isso porque processos de derivação são simples, rápidos, de fácil interpretação, a razão sinal ruído não é prejudicada, são capazes de remover os efeitos sobre a linha de base e melhorar a resolução entre bandas sobrepostas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Quarenta e uma (41) amostras de cascas de café, coletadas de março a novembro de 2012 distribuídas entre as espécies arábica e robusta fornecidas por empresa beneficiador-IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) foram devidamente coletadas após o processo de via úmida.

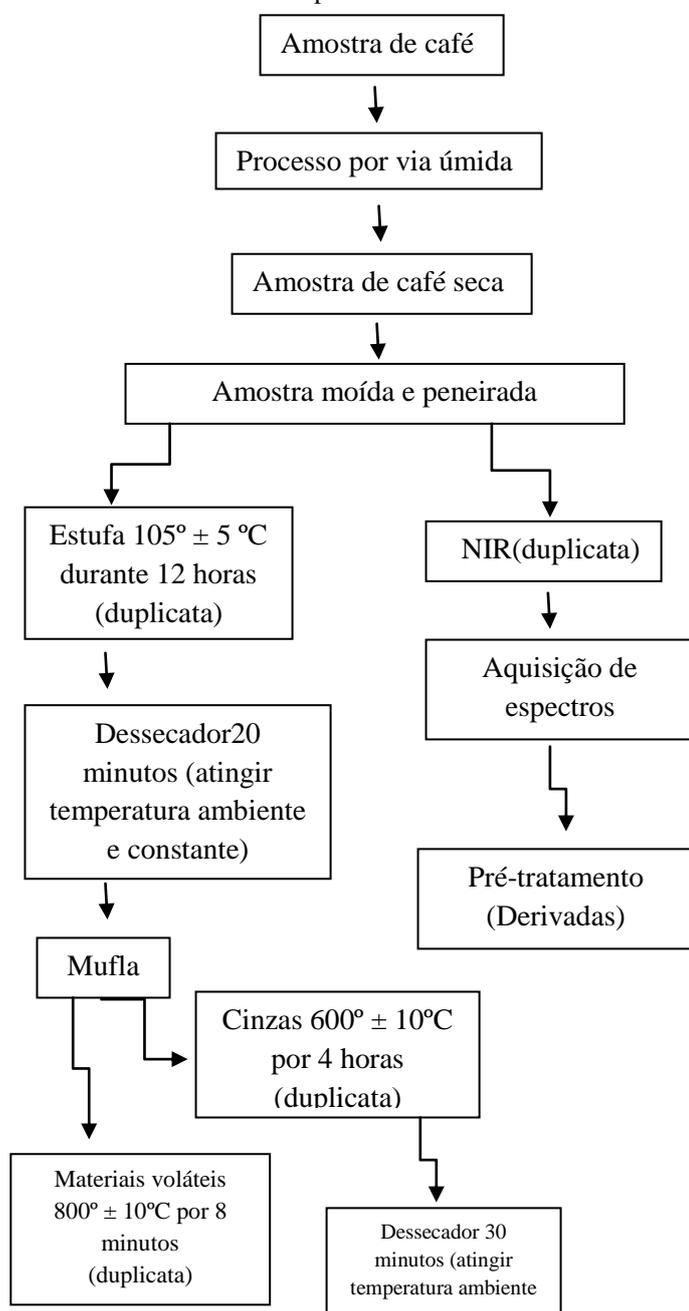
Na figura 1 pode-se observar as amostras de café, em sequência o processo por via úmida que separa a casca do fruto (despolpamento), e secas em bandejas a temperatura ambiente, moídas em um moinho tipo faca (MA 920, Marconi) e classificadas em agitador de peneiras para o tamanho de partícula de 48 mesh. Estas amostras foram separadas e utilizadas para o método de referência via úmida.

Figura 1. (A) Café na planta, (B) Fruto úmido, (C) Casca de café, (D) Casca de café moído e peneirado.



Na Figura 2 pode-se observar a síntese da representação experimental que utiliza o método de referência (análise imediata), que está resumida no processo abaixo.

Figura 2. Representação dos procedimentos experimentais.



O cálculo do teor de umidade, cinzas e de materiais voláteis foi feito subtraindo-se a massa inicial da amostra da massa da amostra após aquecimento dividida pela massa inicial. Já o teor de carbono fixo é obtido de forma indireta, através subtração dos valores de cinzas e teor de voláteis. Todas as massas iniciais foram pesadas com um (1) g da amostra.

PRÉ-TRATAMENTO DERIVADAS

As derivadas são muito úteis em casos onde a linha de base é difícil de ser identificada, uma vez que elas são capazes de remover efeitos sobre a linha de base. Tanto a primeira (1D) quanto a segunda derivada (2D) quando aplicadas aos espectros brutos, acentuam as informações contidas ao longo dos comprimentos de onda e se tem uma melhora na resolução espectral. Assim, melhorando problemas, como bandas sobrepostas, destacando pequenas variações espectrais não evidentes nos dados brutos (ESBENSEN, 2010). Contudo, os ruídos tornam-se acentuados em relação aos sinais espectrais, piorando a relação sinal/ruído, portanto, deve-se ter cuidado com a qualidade dos espectros com os quais se deseja aplicar derivadas (NAES et al., 2007). Pois, ocorre uma mudança na inclinação infinitesimal da curva, removendo o efeito aditivo (offset). Além do mais, a 2D pode ajudar a separar picos próximos e tornar características espectrais mais eminentes. Entretanto os máximos das bandas agora passam por um mínimo como visto na figura 3.

Para o uso das derivadas utilizou-se o programa Unscrambler 10.3 e Origin 6.0 (Originlab) para construção dos gráficos.

Aplicando as derivadas, variou-se o tamanho das janelas, usando de 3 até 31 pontos, o que resulta no maior ganho na relação sinal/ruído. O polinômio usado foi de ordem 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 estão descritos os valores médios com seus respectivos desvios padrões, bem como os valores máximos e mínimos obtidos para as 41 amostras.

Tabela 1. Resultados da análise imediata.

Propriedade de interesse	Umidade	Cinza	Carb. fixo	TMV
Média	11,3 ±0,55	2,2 ±0,6	10,5 ±0,88	88,9 ±1,2
Mínimo	5,5	1,3	5,5	74,8
Máximo	15,6	2,9	20,1	92,7

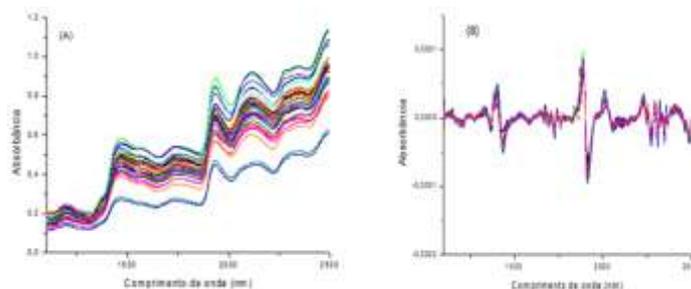
Valores baixos de umidade e cinzas como os encontrados neste trabalho demonstram a possibilidade destas biomassas de café ser aproveitadas em processos de biorrefinarias. Da mesma forma altos teores de carbono fixo e de TMV também são úteis em indústrias processadoras de biomassa. Os teores de umidade baixos são favoráveis para os processos de combustão e também em processos microbiológicos, pois a baixa umidade evita processos de degradação dos grãos de café. Assim como baixo teor de cinza indica pouca probabilidade de contaminação.

Os espectros brutos da região NIR (Figura 3 A) e os espectros pré-tratados com 2D (Figura 3 B) das 41 amostras de café, obtidas após a média das duplicatas, foram coletados. Observa-se que as bandas mais largas e proeminentes nos espectros brutos, tornam-se mais acentuadas e finas após o processo de derivação, facilitando assim a atribuição de bandas características dos parâmetros físico-químicos avaliados na calibração.

Além do mais o grande intervalo nas concentrações das propriedades de interesse (Tabela 1) favorecem a variabilidade dos espectros, que futuramente será útil na construção de modelos de calibração. O baixo desvio padrão associado a cada

analito demonstra também a boa repetibilidade da análise via úmida, assim como a duplicata dos espectros NIR, demonstra também a excelente reprodutibilidade da técnica.

Figura 3. Espectros brutos (A) e espectros derivados (B) da região NIR.



CONCLUSÃO

Parâmetros físico-químicos avaliados de umidade e cinzas obtidos neste artigo demonstram a possibilidade da utilização da casca de café de ser aproveitadas em processos de biorrefinarias para a produção de energia. Da mesma forma altos teores de carbono fixo e de TMV também são úteis em indústrias processadoras de biomassa. Onde utilizou-se a espectroscopia do infravermelho próximo na análise das amostras e ferramentas matemáticas para otimização dos resultados.

AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao IAC pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

ALESSANDRINI, L; et al. Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. *Analytica Chimica Acta*, V.625, p.95-102, 2008.

BARBIN, D.F; et al. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of

coffee: An overview. **Food Research International**, V.61, p.23–32, 2014.

CEPEL – Centro de Pesquisa em Energia Elétrica. **Manual de Aplicação de Sistemas Descentralizados de Geração de Energia Elétrica para projetos de Eletrificação Rural** – Energia Biomassa. Eletrobrás, Rio de Janeiro, 2000.

ESBENSEN, K. H; GELADI. P. Principles of Proper Validation: use and abuse of sampling for validation. **Jornal of Chemometrics**, V.24, p.168–187, 2010.

GOUVEA, B. M; et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology Letters**, V.31, p.1315-1319, 2009.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). **Statistics Historical Data**. Disponível em: < <http://www.ico.org>>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2017.

KIRAN, E.U; et al. Bioconversion of food waste to energy: A review. **Fuel**, V.134, p.389-399, 2014.

KRZYZANIAK, M; et al. Willow biomass as feedstock for an integrated multi-product biorefinery. **Industrial Crops and Products**, V.58, p.230–237, 2014.

KLAUTAU, P. Análise Experimental de uma Forno a lenha de Fluxo Corrente Para Secagem de Grãos. 2008.192f. **Dissertação mestrado**. PPGERHA, UFPR. Curitiba. 2008.

MARTINS, R; et al. Qualidade do grão e da bebida em cafeeiros tratados com lodo de esgoto. **Bragantia**, V.64, 2005.

MARTENS, H; NAES, T. **Multivariate Calibration**. Chichester. John Wiley e Sons Ltd, 1996.

MORGANO, M.A. et al. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia com infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, São Paulo, V.30, n.2, p.346-350, 2007.

MURTHY, P. S; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. **Resources Conservation Recycling**, V.66, p.45-58, 2012.

MAGALHÃES, T.O. Síntese e Caracterização de Biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados. Porto Alegre: PUCRS, 2008. **Dissertação de Mestrado em Química**, Faculdade de Química,

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.

NAES, T; ISAKSSON, T; FEARN, T; DAVIES, T. A User-Friendly Guide to multivariate calibration and classifications, **Chichester**, 2007.

OLIVEIRA, L.S; FRANCA, A.S. Na overview of the potential uses for coffee husks. **Coffee in Health and Disease Prevention**, V.31, p.283-291, 2015. .

PAULA, J. C. M. **Aproveitamento de resíduos de madeira para confecção de briquetes**. 2006, 48f. Monografia (Pós-graduação Lato Sensu em Ciências Florestais). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

PIZARRO, C; et al. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, V.585, p.266–276, 2007.

RAMBO, M.K.D. Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para a obtenção de insumos químicos. 2013, 183f. **Tese de Doutorado**, doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SHUBERT, H. Food particle technology: Part I: properties of particles and particulate food systems, **Journal of Food Engineering**, p.1-32, 1987.

SIESLER et al. **Near-Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications**. 1ed. Germany. Wiley- VCH, 2002.

SASMAL, S; GOUD, V.V; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels. **Biomass Bioenergy**, V.45, p.212-220, 2012.

TEHRANI, F; AZNAR, S; KIROS, Y. Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. **Journal of Cleaner Production**, V.91, p.64-70, 2015.