

Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para determinação do poder calorífico em sorgo biomassa¹

Edislane de Araújo Souza², Maria Lúcia Ferreira Simeone³ e Rafael Augusto da Costa Parrella³

¹ Trabalho financiado pelo CNPq/Fapemig

² Estudante do Curso de Engenharia de Alimentos da Univ. Fed. de São João del-Rei, Bolsista PIBIC do Convênio Fapemig/CNPq/Embrapa/ Faped

³ Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo

Introdução

A biomassa vegetal representa uma das mais abundantes e promissoras alternativas de matéria-prima com base em fontes de energia limpa e renovável. A combustão direta é a principal tecnologia aplicada para produção de calor e energia mecânica a partir da biomassa, apresentando vantagens socioeconômicas e ambientais, tais como a redução no balanço das emissões de produtos nocivos ao meio ambiente (Samson et al., 2005). Com elevada produção de biomassa vegetal, o sorgo [*Sorghum bicolor* (L) Moench] apresenta um grande potencial para queima em caldeiras de usinas de grande porte ou termelétricas (May et al., 2014). Os genótipos caracterizados como “sorgo biomassa” apresentam um alto potencial para produção de biomassa, boa adaptabilidade, podendo atingir um porte de 6,0 m de altura e uma produção de massa verde de 120 t.ha⁻¹ a 150 t.ha⁻¹, num ciclo de 180 dias em média.

Com a perspectiva de aumento de 50% na demanda de energia elétrica do Brasil até 2030 (Brasil, 2015), é também de se esperar um aumento na demanda por biomassa para atender este crescimento.

Atualmente, as usinas de cogeração do setor sucroalcooleiro são abastecidas com bagaço de cana durante a safra, que se estende de abril a dezembro na região Centro-Sul do Brasil. No resto do ano, a maioria das usinas está fora de operação e não há produção de eletricidade (Burin et al., 2015). Nesse cenário, a cultura do sorgo biomassa é uma oportunidade para minimizar o efeito de sazonalidade inerente à cultura da cana-de-açúcar, estendendo a operação das usinas no período de entressafra.

Na identificação de genótipos de sorgo biomassa com características adequadas a essa tecnologia de conversão de energia, há a necessidade de caracterização da composição química da biomassa conforme descrito por Karampinis et al. (2015). Entre

essas características, o poder calorífico superior é importante para avaliar o potencial da fonte de biomassa para uso no processo de cogeração de energia.

O poder calorífico de um combustível pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa de uma unidade de massa (ou de volume) do combustível analisado.

Para atender a essa demanda, desenvolveu-se um método mais rápido e alternativo aos métodos de referência, o qual utiliza a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada ao desenvolvimento de modelos de calibração multivariados. Essa abordagem tem sido amplamente utilizada em análises agrícolas (Pasquini, 2018). O objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo de calibração multivariada utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo para a determinação do poder calorífico superior em sorgo biomassa.

Material e Métodos

2.1 Análises químicas

Foram utilizadas 545 amostras de sorgo biomassa provenientes do programa de melhoramento genético de sorgo da Embrapa Milho e Sorgo obtidas durante os anos de 2015, 2016 e 2017. As amostras foram secas a 65 °C em estufa de circulação de ar marca Solab, modelo LS102/960 e em seguida, moídas em moinho de facas tipo Wiley até a granulometria de 2 mm. Utilizou-se o algoritmo Kennard-Stone (Kennard; Stone, 1969) para a seleção do conjunto de amostras a ser utilizado no desenvolvimento do modelo de calibração (2/3 das amostras) e validação (1/3 das amostras).

As análises de poder calorífico superior foram obtidas em um calorímetro marca Ika, modelo C2000. As análises foram realizadas em duplicatas.

2.2. Obtenção dos espectros de infravermelho próximo e processamento dos dados

Os espectros das amostras de sorgo biomassa foram obtidos em equipamento Buchi, modelo NIRFlex 500. Os espectros das amostras de sorgo biomassa foram obtidos em triplicata, na região de 4.000 a 10.000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro. Para corrigir os efeitos de espalhamento da luz e deslocamentos de linha de base os espectros foram pré-processados utilizando a variação normal

padrão (SNV) e primeira derivada Savitzky-Golay. Os dados também foram centrados na média. Os resultados obtidos pelo método de referência para o poder calorífico superior foram associados à média dos espectros NIR de cada amostra. Em seguida foi desenvolvido o modelo de calibração multivariada utilizando o algoritmo de regressão por quadrado mínimos parciais (PLS) com a validação cruzada pelo método randômico. Para o desenvolvimento dos modelos utilizou-se o software Unscrambler® (versão 10.3, CAMO Software Inc., Norway). Os indicadores estatísticos (ASTM International, 2012) utilizados para avaliar o desempenho e a validação dos modelos foram raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de validação cruzada (RMSECV), raiz quadrada do erro médio de predição (RMSEP) e R^2 (coeficiente de determinação para o conjunto de calibração e validação). Também foram avaliadas a relação de desempenho do desvio (RPD) e a razão de intervalo de erro (RER). Outras figuras de mérito como precisão e veracidade foram avaliadas segundo norma do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2011).

Resultados e Discussão

As características dos conjuntos de calibração e validação para o poder calorífico superior em sorgo biomassa estão apresentadas na Tabela 1. Os indicadores estatísticos obtidos para os conjuntos de amostras utilizados para o desenvolvimento dos modelos multivariados de calibração e validação externa para amostras de sorgo biomassa estão apresentados na Tabela 2. Obteve-se uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos pelo método de referência tanto para as amostras do conjunto de calibração (RMSEC) como para as do conjunto de validação (RMSEP). O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o conjunto de amostras da calibração foi de 0,9, demonstrando uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo multivariado desenvolvido e os valores obtidos pelos métodos de referência.

Tabela 1. Características dos conjuntos de calibração e validação para o poder calorífico superior em sorgo biomassa.

Parâmetros	N cal ^a	N val ^b	Faixa (%)	DP ^c	EPL ^d
Poder Calorífico (MJ. kg ⁻¹)	370	184	15,52 – 18,02	0,57	0,17

a-N cal: número de amostras de calibração, b-N val: número de amostras de validação; c-DP: Desvio Padrão, d-EPL: Erro Padrão de Laboratório.

A eficiência do modelo foi avaliada pela previsão de resultados para o conjunto de validação externa de amostras de sorgo biomassa. As razões RPD e RER também foram utilizadas para estimar a capacidade preditiva dos modelos (Williams; Sobering, 1993). O valor de RPD representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade medida pelo método convencional e o erro padrão das amostras contidas no conjunto de calibração ou previsão. Williams e Sobering (1993) indicam que se deve utilizar RPD com valores acima de 3 e RER acima de 10 para determinações quantitativas na maioria das aplicações utilizando a tecnologia NIR em produtos agrícolas. Os valores de RPD (3,0) e RER (13,1) (Tabela 2) foram considerados adequados para a realização da previsão do poder calorífico em sorgo biomassa.

Tabela 2. Resultados das análises estatísticas dos conjuntos de calibração e validação externa para o poder calorífico superior em sorgo biomassa.

Parâmetros	VL ^a	R ² cal ^b	R ² val	RMSEC ^c (%)	RMSECV (%)	RMSEP (%)	SEP ^d (%)	RPD _{cal} ^e	RER _{cal} ^f
Poder Calorífico (MJ.kg ⁻¹)	7	0,89	0,89	0,19	0,19	0,19	0,03	3,0	13,1

a-VL: Variáveis Latentes, b- R²: Coeficiente de determinação, c- RMSE: Raiz quadrada do erro médio de – Cal (RMSEC), Validação cruzada (RMSECV) e Predição (RMSEP), d- SEP: Erro padrão de previsão, e-RPD: Relação de desempenho do desvio, f- RER: Razão de intervalo de erro.

Podemos observar na Tabela 2 que os resultados da predição para o poder calorífico superior de 184 amostras de sorgo biomassa apresentaram valor de RMSEP igual ao RMSEC e próximos ao valor de EPL (tabela 1).

Para comparar os resultados obtidos entre o método da bomba calorimétrica e o modelo desenvolvido utilizando o algoritmo PLS foi utilizado o teste-*t* pareado. O teste-*t* pareado não revelou diferenças estatísticas entre os dois métodos (NIR e bomba calorimétrica) ao nível de 95% de significância ($p = 0,05$ e $t = 0,741$; $t_{\text{tabelado}} = 1,97$). Também foram avaliadas a precisão e a veracidade do método PLS-NIR. A precisão expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas em condições determinadas e foi avaliada através da avaliação da precisão intermediária. O método foi considerado preciso com valor de DPR 0,50%. A

veracidade pode ser avaliada através dos parâmetros absolutos RMSEC e RMSEP, os quais não apresentaram diferenças. Os limites de erros relativos utilizados para avaliação da veracidade variaram entre $\pm 3,3\%$ e estão de acordo com os limites sugeridos pela norma do Mapa (valores menores que 20%). O RMSEP obtido, no presente estudo, para a determinação do poder calorífico em amostras de sorgo biomassa foi $0,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$, o qual é comparável ao valor de RMSEP de modelos de calibração NIR reportados para outras gramíneas como *Miscantus* (0,24) (Gillespie et al., 2015) e espécies florestais como o bambu ($0,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$) (Posom; Sirisomboon, 2017) e o pinus ($0,25 \text{ MJ.kg}^{-1}$) (Saha et al., 2017). Todos os modelos foram considerados adequados para determinação quantitativa do poder calorífico.

Esses resultados demonstram o potencial do sorgo biomassa como uma cultura a ser explorada e integrada na cadeia de fornecimento de biomassa para cogeração de energia elétrica, a exemplo do bagaço de cana, que apresenta poder calorífico na faixa de 16,65 a $18,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$, (Silva; Moraes, 2008; Alves et al., 2015) e tem um papel fundamental na cogeração de energia nas usinas de produção de açúcar e álcool.

Conclusão

O uso da espectroscopia NIR associada a métodos de calibração multivariada possibilitou o desenvolvimento de um método rápido e não destrutivo para análise do poder calorífico superior em sorgo biomassa. Os valores encontrados para precisão, veracidade e outras figuras de mérito apresentadas demonstram que o modelo desenvolvido para predição do poder calorífico superior em amostras de sorgo biomassa pode ser utilizado como uma metodologia alternativa. Espera-se que a utilização do modelo PLS-NIR torne mais ágil a caracterização de novos genótipos de sorgo biomassa para cogeração de energia.

Referências

- ALVES, M.; PONCE, G. H. S. F.; SILVA, M. A.; ENSINAS, A. V. Surplus electricity production in sugarcane mills using residual bagasse and straw as fuel. **Energy**, v. 91, p. 751-757, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL. **Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis**. West Conshohocken, 2012. (ASTM. E1655).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica**. Brasília, DF, 2011. 227 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília, DF: Empresa de Pesquisa Energética, 2015. 369 p.

BURIN, E. K.; BURANELLO, L.; GIUDICE, P.; VOGEL, T.; GÖRNER, K.; BAZZO, E. Boosting power output of a sugarcane bagasse cogeneration plant using parabolic trough collectors in a feedwater heating scheme. **Applied Energy**, v. 154, p. 232-241, 2015.

GILLESPIE, G. D.; EVERARD, C. D.; MCDONNELL, K. P. Prediction of biomass pellet quality indices using near infrared spectroscopy. **Energy**, v. 80, p. 582-588, 2015.

KARAMPINIS, E.; KOURKOUMPAS, D.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. New power production options for biomass and cogeneration. **WIRES Energy Environmental**. v. 4, p. 471-485, 2015.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

MAY, A.; PARRELLA, R. A. da C.; DAMASCENO, C. M. B.; SIMEONE, M. L. F. Sorgo como matéria-prima para produção de bioenergia: etanol e cogeração. **Informe Agropecuário**, v. 35, n. 278, p. 14-20, jan./fev. 2014.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives: a review. **Analytical Chimica Acta**, v. 5, n. 1026, p. 8-36, 2018.

POSOM, J.; SIRISOMBOON, P. Evaluation of lower heating value and elemental composition of bamboo using near infrared spectroscopy. **Energy**, v. 121 p. 147-158, 2017.

SAHA, U. K.; SONON, L.; KANE, M. Prediction of calorific values, moisture, ash, carbon, nitrogen, and sulfur content of pine tree biomass using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 25, n. 4, p. 242-255, 2017.

SAMSON, R.; MANI, S.; BODDEY, R.; SOKHANSANJ, S.; QUESADA, D.; URQUIAGA, S; REIS, V.; HO LEM, C. The potential of C4 perennial grasses for developing a global BIOHEAT industry. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 24, p. 461-495, 2005.

SILVA, M. B. da; MORAIS, A. S. Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 28., 2008, Rio de Janeiro. **A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near-infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 1, p. 25-32, 1993.