

## 2º Workshop da Rede NIR Embrapa



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

# **Documentos 151**

## **2º Workshop da Rede NIR Embrapa**

### **Editores Técnicos**

Maria Lúcia Ferreira Simeone  
Miguel Marques Gontijo Neto  
Gilberto Batista de Souza  
Celio Pasquini

Embrapa Milho e Sorgo  
Sete Lagoas, MG  
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Milho e Sorgo**

Rod. MG 424 Km 45  
Caixa Postal 151  
CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG  
Fone: (31) 3027-1100  
Fax: (31) 3027-1188  
Home page: [www.cnpms.embrapa.br](http://www.cnpms.embrapa.br)  
E-mail: [sac@cnpms.embrapa.br](mailto:sac@cnpms.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Sidney Netto Parentoni  
Secretário-Executivo: Elena Charlotte Landau  
Membros: Flávia Cristina dos Santos Flávio Dessaune Tardin, Eliane Aparecida Gomes, Paulo Afonso Viana, Guilherme Ferreira Viana e Rosângela Lacerda de Castro

Revisão de texto: Antonio Claudio da Silva Barros  
Normalização bibliográfica: Rosângela Lacerda de Castro  
Tratamento de ilustrações: Tânia Mara Assunção Barbosa  
Editoração eletrônica: Tânia Mara Assunção Barbosa  
Foto(s) da capa: Alexandre Esteves Neves

**1ª edição**

1ª impressão (2013): on line

**Todos os direitos reservados**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Embrapa Milho e Sorgo**

---

Workshop da Rede NIR Embrapa (2., 2012, João Pessoa, PR).

Capacitação em espectroscopia no infravermelho próximo, tratamento de dados, aspectos práticos e aplicações analíticas: anais do 2º Workshop da Rede NIR Embrapa, João Pessoa, 11 a 14 de setembro de 2012 / editores técnicos Maria Lucia Ferreira Simeone et al. -- Sete Lagoas : Embrapa Milho e Sorgo, 2013.

44 p. : il. -- (Documentos / Embrapa Milho e Sorgo, ISSN 1518-4277; 151).

1. Análise química. 2. Química analítica. 3. Laboratório. I. Simeone, Maria Lúcia Ferreira. II. Título. III. Série.

CDD 543.0858 (21. ed.)

---

© Embrapa 2013

# **Autores**

## **Maria Lúcia Ferreira Simeone**

Química, Doutora em Química Orgânica, Pesquisadora da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, marialucia.simeone@embrapa.br

## **Miguel Marques Gontijo Neto**

Engenheiro Agrônomo, Doutor em Forragicultura e Pastagens, Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, MG, miguel.gontijo@embrapa.br

## **Gilberto Batista de Souza**

Químico, Doutor em Química Analítica, Analista da Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, gilberto.souza@embrapa.br

## **Celio Pasquini**

Químico, Doutor em Química, Professor Titular da UNICAMP, Campinas, SP, pasquini@iqm.unicamp.br

# Apresentação

O “2º Workshop da Rede NIR Embrapa: Capacitação em Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Tratamento de Dados, Aspectos Práticos e Aplicações Analíticas” foi uma ação do Projeto Macroprograma 05 – Rede NIR Embrapa. O uso da espectroscopia NIR aliada à quimiometria possibilita a realização de análises químicas com precisão, rapidez, baixo custo e pouca manipulação das amostras e torna-se uma excelente opção para que a Embrapa possa validar a técnica como metodologia de rotina em seus laboratórios.

O Workshop foi realizado em João Pessoa-PB, no período de 11 a 14 de setembro de 2012 e contou com a participação de 40 profissionais entre empregados da Embrapa, bolsistas e professores de Universidades. O Workshop teve como objetivo principal integrar os empregados da Embrapa que são usuários da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, com vistas ao aumento das parcerias institucionais, da otimização da infraestrutura e da capacitação e ampliação dos conhecimentos no uso e na aplicação dessa importante técnica analítica.

*Antonio Alvaro Corsetti Purcino*  
Chefe Geral  
Embrapa Milho e Sorgo

# Sumário

<b>Apresentação</b> .....	5
<b>Introdução</b> .....	10
<b>Resumos</b> .....	12
<b>Proteína Total em Sementes Intactas de Genótipos de Algodoeiro e Gergelim Utilizando Espectroetria NIR e PLS</b> ....	12
ALMEIDA, P.B.A.; MEDEIROS, E.P.; ARRIEL, N.H.C.; SOFIATTI, V.; FILHO, J.L.S.	
<b>Classificação de Diferentes Cultivares de Mamona Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Análise Multivariada</b> .....	14
SANTOS, M.B.H.; MEDEIROS, E.P.; ARAÚJO, M.C.U.; VILAR, W.T.S.; ALMEIDA, P.B.A.; MILANI, M.; NÓBREGA, M.B.M.; ANDRADE, F.P.	
<b>Determinação de Areia e Argila em Solo por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais</b> .....	16
SOUZA, D.M.; MORAIS, P.A.O.; MADARI, B.E.; FERRARESI, T. M.; LEAL, W.G.O.; MATSUSHIGE, I.	
<b>Predição da Textura e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia NIR</b> .....	17
MARCHÃO R.L.; VENDRAME, P.R.S.; BRUNET, D.; BECQUER, T.	

<b>Comparação de Métodos de Determinação do Carbono Orgânico em Solos Cultivados e Sob Vegetação Nativa de Cerrado</b> .....	19
MARCHÃO R.L.; SATO J.H.; FIGUEIREDO C.C.	
<b>Construção de Curva de Calibração para Predição de Brix de Cana-de-açúcar por Espectrometria de Infravermelho Próximo</b> .....	21
LEMÕES, J.S; OLIVEIRA, B.A; SILVEIRA, C.M; FERRI, N.M.L; SILVA, S.D.A	
<b>Embrapa Gado de Corte Antes e Depois do NIRS</b> .....	22
BARROCAS, G. E.G	
<b>Desenvolvimento de Modelo Multivariado para Predição da Composição Química de Capim-Elefante por Meio da Espectroscopia de Reflectância no Infravermelho Próximo</b> .....	24
LOURES, M.D.A.; NOGUEIRA, C.P.; CARNEIRO, J.C.; MORENZ, M.J.F.	
<b>Determinação de Umidade, Compostos Cianogênicos, Carotenoides Totais e Relação Amilose/Amilopectina em Mandioca por Espectroscopia NIR</b> .....	25
OLIVEIRA, L. A. de; SOUSA, M. R. ; SANTOS, V. da S. ; OLIVEIRA, E. J. de.	
<b>Uso da Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Avaliação da Qualidade da Biomassa de Sorgo Sacarino</b> .....	27
GUIMARÃES, C. de C.; SIMEONE, M.L.F.; NETO, M.M.G.; GOMES, P.C.; PARRELLA, R.A. da C.	
<b>Desenvolvimento de Modelos de Calibração para a Determinação de Parâmetros Nutricionais em Amostras de Alfafa de <i>Paspalum sp</i></b> .....	28
DIAS, M.; DEL SANTO, V. R.; SOUZA, G.B.	

<b>Desenvolvimento de Modelos de Calibração para NIRS em Amostras de Alfafa (<i>Medicago sativa</i>)</b> .....	31
DIAS, M.; DEL SANTO, V. R.; SOUZA, G.B., SIMEONE, M. L. F.	
<b>Avaliação de Espectros de NIRS de Diferentes Espécies e Cultivares de Brachiaria por Meio de Análises de Componentes Principais</b> .....	33
DIAS, M.; DEL SANTO, V. R.; SOUZA, G.B.	
<b>Método para Exportação e Importação de Calibrações entre NIRS</b> .....	35
DIAS, M.; DEL SANTO, V. R.; SOUZA, G.B., SIMEONE, M. L. F.	
<b>Análise Discriminante da Composição dos Ácidos Graxos em Sementes de Girassol Utilizando a Espectrofotometria NIR</b> .....	37
LEITE, R.S.; CARVALHO, C. G. P. de; GRUNVALD, A. K.	
<b>Análise Discriminante do Teor de Inibidor de Tripsina em Grãos de Soja Utilizando Espectroscopia NIR</b> .....	38
LEITE, R.S.	
<b>Determinação do Teor de Óleo e Perfil de Ácidos Graxos em Grão de Canola - Região Sul do Brasil - por Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)</b> .....	40
LEITE, R.S.; ROSSATO, R.	
<b>Determinação do Carbono Orgânico do Solo por Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Regressão por Quadrados Mínimos Parciais</b> .....	41
SOUZA, A. M.; COELHO, M. R.; NOVOTNY, E. H.; POPPI, R. J.; DART, R. O.; SANTOS, M. L. M.; BERBARA, R. L.L.	
<b>Efeitos do Congelamento Sobre o Espectro no Infravermelho Próximo em Amostras de Milho em Grão</b> .....	43
BERNARDI, C.R.; ZANOTTO, D.L.; LIMA, G.J.M.M. de	
<b>Determinação de Qualidade Tecnológica e de Micotoxinas em Trigo Através de Análises por Infravermelho Próximo (NIRS)</b> .....	44
TIBOLA, C.S.; DELANORA, R.	

# 2º Workshop da Rede NIR Embrapa

---

*Maria Lúcia Ferreira Simeone*

*Miguel Marques Gontijo Neto*

*Gilberto Batista de Souza*

## Introdução

Nos últimos anos, a Embrapa adquiriu dezenove equipamentos de infravermelho próximo para serem utilizados em diferentes análises químicas, com vistas ao desenvolvimento de métodos analíticos rápidos e de baixo custo. Por essa razão, o uso da espectroscopia NIR tem se tornado uma excelente opção para que a Embrapa possa validar a técnica como metodologia de rotina em seus laboratórios de análise química. A espectroscopia no infravermelho próximo – NIR (Near Infrared Spectroscopy) é uma das técnicas analíticas que possibilitam a realização de análises químicas com precisão, rapidez, baixo custo e pouca manipulação de amostras. Para a utilização de todo o potencial que a técnica NIR oferece é de suma importância a capacitação e o estabelecimento de uma rede de usuários que padronize métodos e, conseqüentemente, dê suporte ao tratamento quimiométrico, e a melhoria permanente dos modelos de calibração multivariada obtidos. Nas várias Unidades da Embrapa que possuem equipamentos NIR há várias iniciativas de construção de modelos de calibração multivariada para a predição de parâmetros de composição química de diferentes produtos.

Entretanto, a utilização dos equipamentos NIR encontra-se muito aquém do potencial analítico da técnica, pois os investimentos têm sido realizados de forma isolada e não padronizada. Esses fatos dificultam a utilização e transposição dos modelos já obtidos, bem como insere no contexto a duplicação de esforços e recursos financeiros para a obtenção de resultados de interesse comum entre as Unidades. A Rede NIR Embrapa se propõe a estabelecer uma rede de laboratórios para o desenvolvimento de estudos e a construção de modelos de calibração multivariados para diferentes parâmetros químicos de amostras de interesse para o agronegócio, utilizando o método de espectroscopia no infravermelho próximo.

Em termos institucionais, a Rede NIR Embrapa dará importante contribuição ao processo de atualização contínua dos processos de PD&I e da infraestrutura, assegurando a atualização, a utilização e o uso compartilhado de informações e métodos.

Nesse 2º Workshop da Rede NIR Embrapa foram inscritos 20 resumos de trabalhos desenvolvidos nas Unidades da Empresa abordando o uso da técnica NIR em diferentes aplicações analíticas, possibilitando aos participantes uma maior integração, trocas de experiências e informações técnico-científicas que contribuirão para o desenvolvimento do trabalho em rede.

### **Comissão Organizadora**

*Maria Lúcia Ferreira Simeone*

*Miguel Marques Gontijo Neto*

*Gilberto Batista de Souza*

## PROTEÍNA TOTAL EM SEMENTES INTACTAS DE GENÓTIPOS DE ALGODOEIRO E GERGELIM UTILIZANDO ESPECTROMETRIA NIR E PLS

ALMEIDA, P.B.A.<sup>1</sup>; MEDEIROS, E.P.<sup>2</sup>; ARRIEL, N.H.C.<sup>2</sup>;  
SOFIATTI, V.<sup>2</sup>; FILHO, J.L.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual da Paraíba; <sup>2</sup> Embrapa Algodão;  
e-mail: everaldo.medeiros@embrapa.br

**Palavras-chave:** *Gossypium hirsutum* L., *Sesamum indicum* L., quimiometria

As oleaginosas têm se destacado no mercado agrícola, alimentar e de energia. Dentre estas fontes, destacam-se o algodoeiro, que tem como produto principal a fibra e como coproduto a torta, utilizada como ração animal, e o gergelim, que é largamente utilizado em indústrias alimentícias, principalmente nos países asiáticos. Em ambas as culturas, o teor de proteína é uma das variáveis avaliadas na escolha do genótipo a ser utilizado nos programas de melhoramento genético. Entretanto, a utilização de métodos laboratoriais destrutivos que inviabilizam as sementes para posterior uso tem dificultado a seleção dessa característica em futuras cultivares. Além disso, o alto custo para grandes demandas de amostras e a baixa capacidade operacional são outras desvantagens. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e aplicar métodos não destrutivos por infravermelho próximo e calibração multivariada para avaliação do teor de proteína total em sementes intactas de algodão e gergelim. Os experimentos foram realizados no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ), da Embrapa Algodão, e no Laboratório de Análise de Alimentos, no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba. Foram usados 30 genótipos de cada espécie do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Algodão. Os

genótipos foram multiplicados em condições de casa de vegetação para se dispor de quantidade de amostra para os ensaios analíticos de referência. Os valores de referência foram obtidos pelo método de Kjeldahl. Os espectros de reflectância foram registrados na região de 400 a 2.500 nm com resolução de 0,5 nm em espectrômetro VIS-NIR modelo XDS Analyser da Foss. As técnicas utilizadas para pré-processamento dos espectros foram: Correção Multiplicativa do Espalhamento (MSC) e Algoritmo de Savitsky-Golay com primeira derivada e ajuste polinômio de 2ª ordem, para as sementes de gergelim, e Variação Normal Padrão (SNV), para os espectros de algodão. Em ambos os tratamentos quimiométricos foi usado o software The Unscrambler® 9.8. O método de regressão PLS com validação cruzada foi usado para calibração de proteína total. Os seguintes parâmetros foram obtidos para algodão e gergelim: faixa de concentração (% m/m) 16,6 – 25,9 e 17,2 – 27,2,  $R^2 = 0,9$  e  $0,8$  e, RMSECV= 0.8 e 0.9. O teor de proteína total pode ser predito por espectrometria NIR e PLS em sementes intactas de algodão e gergelim com alta frequência analítica, de forma não destrutiva e com baixo custo para alta demanda analítica.

## CLASSIFICAÇÃO DE DIFERENTES CULTIVARES DE MAMONA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E ANÁLISE MULTIVARIADA

SANTOS, M.B.H.<sup>1</sup> ; MEDEIROS, E.P.<sup>2</sup> ; ARAÚJO, M.C.U.<sup>1</sup> ; VILAR, W.T.S<sup>1</sup> ; ALMEIDA, P.B.A.<sup>3</sup> ; MILANI, M. ; NÓBREGA, M.B.M.<sup>2</sup> ; ANDRADE, F.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba; <sup>2</sup>Embrapa Algodão;

<sup>3</sup>Universidade Estadual da Paraíba

e-mail: betaniahn@yahoo.com.br

**Palavras-chave:** *Ricinus communis* L., sementes, quimiometria, NIR

A mamoneira (*Ricinus communis* L.) é considerada uma oleaginosa de importância econômica e social, por causa das inúmeras aplicações na área industrial e da utilização dela como fonte energética. As sementes de mamona podem ter diversas cores, tamanhos, formatos e peso, no entanto, não é possível identificar a cultivar por inspeção visual. Rotineiramente, o procedimento de identificação da semente é feito por meio do plantio e depois de no mínimo um mês por meio do seu crescimento e desenvolvimento, ocorra a identificação. Esta metodologia é difícil de ser implantada em escala de rotina, pois destrói a semente, inviabilizando-a para futuros testes; além disso, é lenta e necessita de pessoal treinado para identificar as plantas no campo. Tal inconveniente pode ser superado por meio do desenvolvimento de métodos analíticos baseados no uso da espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIR) e de técnicas quimiométricas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma nova metodologia que usa a espectrometria NIR e análise multivariada para classificação de diferentes cultivares de

mamona. O experimento foi realizado no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão, em Campina Grande - PB. Foram utilizadas 50 sementes de cada cultivar (BRS Energia, BRS Nordestina e BRS Paraguaçu). As leituras foram feitas em quatro posições para cada semente. As medidas de refletância difusa das amostras foram obtidas em um espectrotômetro VIS-NIR Foss modelo XDS Rapid Content™ Analyzer, na região de 400 a 2.500 nm com resolução de 0,5 nm. A região compreendida na faixa de 2.110 a 2.150 nm foi selecionada como a região de trabalho para a aplicação das ferramentas quimiométricas de análise e desenvolvimento da nova metodologia para classificação de diferentes cultivares de mamona. Os espectros obtidos foram pré-processados com algoritmo Savitzky-Golay com janela de 15 pontos, primeira derivada para correção de linha de base e efeito de espalhamento de radiação. Utilizou-se o algoritmo Kennard Stones (KS), com a finalidade de dividir cada uma das classes em três subconjuntos: treinamento, validação e teste. Um modelo SIMCA foi construído para cada classe, validado e usado na classificação das amostras do conjunto de teste. Constatou-se que todas as sementes das três cultivares foram incluídas em sua própria classe. Diante do exposto, o uso em conjunto da espectrometria NIR com a análise multivariada mostrou ser uma alternativa eficiente para classificação de diferentes cultivares de mamona, além de ser uma metodologia rápida, não destrutiva e segura.

## DETERMINAÇÃO DE AREIA E ARGILA EM SOLO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS

SOUZA, D.M.<sup>1</sup>; MORAIS, P.A.O.<sup>2</sup>; MADARI, B.E.<sup>1</sup>; FERRARESI, T. M.<sup>1</sup>; LEAL, W.G.O.<sup>1</sup>; MATSUSHIGE, I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Arroz e Feijão; <sup>2</sup>Universidade Federal de Goiás  
e-mail: diego@cnpaf.embrapa.br

**Palavras-chave:** Areia, Argila, Bouyoucos, MIR, PLS

A textura - teores de areia (Ar), argila (Arg) e silte - é um característica muito importante por fornecer informações que orientam no manejo dos solos; seja na otimização da irrigação, na calagem, gessagem, fosfatagem, adubações seja na avaliação da dinâmica dos nutrientes e poluentes do solo. Dentre as análises físicas do solo, a determinação da textura é a mais solicitada. O Laboratório de Análises Agroambientais (LAA) da Embrapa Arroz e Feijão, por exemplo, realiza aproximadamente 2.000 análises de textura/ano. Neste estudo foram selecionadas 46 amostras de texturas contrastantes e representativas das amostras analisadas pelo LAA; Areia (Ar), de 19,5 a 96%, e Argila (Arg), de 2 a 71%. Os teores citados foram determinados pela análise convencional de Bouyoucos, que consiste na dispersão física e química da amostra, separação por peneiramento e sedimentação, e por fim na quantificação das frações. Foi realizada varredura espectral das amostras por refletância difusa na região do infravermelho médio (MIR) 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Realizou-se a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) entre os espectros MIR (variáveis independentes) e o parâmetro textural, separadamente para "Ar" e "Arg". Utilizaram-se 32 amostras, selecionadas pelo algoritmo Kernnard-Stone, para calibração dos modelos PLS e 14 amostras para validação. Como pré-tratamento dos espectros,

foram utilizados centragem na média, 1ª derivada, e Correção do Espalhamento Multiplicativo (MSC). Os modelos multivariados foram avaliados quanto à Raiz Quadrada do Erro Médio na Calibração (RMSEC) e Validação (RMSEV). Para “Ar” o modelo PLS apresentou: RMSECAr 0,6%, RMSEVAr 4,5%,  $r^2_{cal}$  0,99 e  $r^2_{val}$  0,94. Para “Arg”: RMSECArg 3,7%, RMSEVArg 4,3%,  $r^2_{cal}$  0,96 e  $r^2_{val}$  0,89. Estes modelos apresentaram resultados de validação comparáveis aos desvios associados à metodologia convencional, indicando a possibilidade de serem utilizados como alternativas limpas, operacionais e baratas na determinação dos parâmetros texturais do solo.

## **PREDIÇÃO DA TEXTURA E MINERALOGIA DE LATOSSOLOS DO CERRADO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR**

MARCHÃO R.L.<sup>1</sup> ; VENDRAME, P.R.S.<sup>2</sup> BRUNET, D.<sup>2</sup>  
BECQUER, T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Cerrados; <sup>2</sup>Universidade Estadual de Londrina; <sup>3</sup>Institut de Recherche pour le Developpement;  
e-mail: robelio.marchao@embrapa.br

**Palavras-chave:** Argila, Caulinita, Gibbsita, relação Caulinita/Caulinita+Gibbsita

A espectroscopia NIR tem sido aceita como um método rápido para avaliar várias propriedades do solo. Por outro lado, poucos estudos, especialmente no Brasil, avaliaram o potencial desta técnica para predição da textura (frações argila, silte e areia) e mineralogia (teores de caulinita, gibbsita e goetita) em solos. O objetivo deste trabalho foi investigar o potencial da espectroscopia NIR como uma ferramenta para caracterização de diversos atributos de Latossolos representativos do bioma Cerrado, com especial atenção aos atributos relacionados à mineralogia, em uma ampla escala regional

de amostragem. A reflectância das amostras, 148 no total, coletadas nas camadas de 0-20 e 60-80 cm, foi determinada na região do infravermelho próximo, entre 1.100 e 2.500 nm com intervalo espectral de 2 nm. Os espectros foram coletados em um equipamento FOSS 5000 System II utilizando o software ISIScan® e exportadas com resolução de 8 nm para o software WINISI III (v. 1.50) para construção dos modelos de calibração e validação. Uma regressão por quadrados mínimos parciais foi utilizada para modelagem, considerando as 100 amostras mais representativas da população. As demais 48 amostras foram utilizadas para validação. Adotou-se um procedimento de validação cruzada (*cross validation*) para medir o desempenho dos modelos para os diferentes atributos. A textura e os atributos químicos foram determinados seguindo os procedimentos dos manuais da Embrapa. A mineralogia foi determinada por análise termogravimétrica (ATG) e calculada a partir dos teores totais de elementos básicos determinados por ataque sulfúrico. Os resultados revelaram que para uma amostragem em larga escala, levando em conta toda a variabilidade de solos numa ampla região, a espectroscopia NIR pode prever com acurácia os atributos mineralógicos mais importantes comumente utilizados na classificação dos Latossolos (Caulinita, Gibbsita e Relação Caulinita/Caulinita+Gibbsita). Nesta escala de estudo, não foi possível obter modelos satisfatórios de predição dos atributos químicos relacionados à fertilidade do solo, como, por exemplo, o pH e a CTC, contrariando diversos resultados observados na literatura. Contudo, as principais características constituintes do solo (matéria orgânica e teor de argila) foram razoavelmente preditas. Recomenda-se que mais estudos sejam realizados, incluindo um maior número de amostras, para verificar se os resultados aqui obtidos se confirmam para estudos em escala regional.

## COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS CULTIVADOS E SOB VEGETAÇÃO NATIVA DE CERRADO

MARCHÃO R.L.<sup>1</sup>; SATO J.H.<sup>2</sup>; FIGUEIREDO C.C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Cerrados; <sup>2</sup>Universidade de Brasília;

e-mail: robelio.marchao@embrapa.br

**Palavras-chave:** Walkley-Black, Mebius, Colorimetria, Mufla, Análise Elementar, Espectroscopia NIR

A matéria orgânica exerce diversas funções importantes para melhoria da qualidade do solo e tem como principal componente o carbono orgânico. Diversas metodologias são utilizadas atualmente para determinação do carbono orgânico nos solos nos diversos laboratórios nacionais, tanto no nível da pesquisa quanto no nível da prestação de serviços. O método proposto por Walkley-Black parece ser um método universalmente aceito e é um dos mais utilizados no Brasil, contudo, não é o método padrão internacionalmente aceito e preconizado pelo IPCC para monitorar as mudanças do carbono do solo, que considera a análise elementar por combustão a seco como referência. Para solos tropicais, especialmente os Latossolos brasileiros, este método inclui o carbono proveniente do carvão, comum nestes solos, bem como o carbono resultante da aplicação de calcário (carbonatos). Todos estes problemas, trazem dificuldades na comparação de resultados bem como no monitoramento do carbono do solo em áreas cultivadas. Com a ampliação de programas governamentais de incentivo ao uso de sistemas conservacionistas de baixa emissão de carbono, aumenta a necessidade de se acompanhar as variações do carbono no solo sob uso agrícola, e, portanto, a necessidade de se padronizar os métodos ou ainda identificar formas mais eficientes e menos variáveis de

se medir o carbono do solo. O objetivo desse estudo é comparar as diferentes metodologias de determinação de carbono orgânico disponíveis e estabelecer relações entre elas. Serão utilizadas 156 amostras de solo coletadas na camada 0-20 cm, representativas do Cerrado brasileiro sob pastagens, diferentes sistemas agrícolas de cultivo anual e ainda áreas sob vegetação nativa. A reflectância das amostras foi determinada na região do infravermelho próximo, entre 1.100 e 2.500 nm, com intervalo espectral de 2 nm. Os espectros foram coletados em um equipamento FOSS 5000 System II utilizando o software ISIScan® e a construção dos modelos de calibração e validação será feita utilizando o software WINISI III (v. 1.50). Das 156 amostras, as 100 amostras mais representativas serão utilizadas para calibração do modelo e as demais 56 amostras serão utilizadas para validação. Para as análises convencionais, foram utilizados os seguintes métodos: Walkley-Black, Mebius, Colorimetria, Perda de Massa por Ignição (Mufla) e Analisador Elementar (CHN). Preliminarmente, os métodos convencionais já foram comparados para 54 amostras, tendo como referência o analisador elementar. A maior correlação foi obtida com o método Mebius (88%), demonstrando que a determinação de carbono por esse método se aproxima mais do método considerado padrão. Serão construídos modelos de predição para os diferentes métodos avaliados os quais serão comparados com a análise elementar. Com o mesmo conjunto de amostras, pretende-se ainda avaliar o efeito do carvão do solo sobre a resposta espectral na faixa do NIR.

## CONSTRUÇÃO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA PREDIÇÃO DE BRIX DE CANA-DE-AÇÚCAR POR ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

LEMÕES, J.S<sup>1</sup>; OLIVEIRA, B.A<sup>1</sup>; SILVEIRA, C.M<sup>1</sup>; FERRI, N.M.L<sup>1</sup>;  
SILVA, S.D.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Clima Temperado  
e-mail: sergio.anjos@cpact.embrapa.br

**Palavras-chave:** NIR; PLS; PCA; validação

Amostras de cana-de-açúcar foram coletadas de três plantios implantados na Embrapa Clima

Temperado (safra 2011); de cada genótipo foram coletados três colmos e cada colmo foi dividido em três partes (superior, meio e inferior), cada parte do colmo foi rachada, sendo que uma metade foi utilizada para determinação de brix através de refratômetro digital ATAGO PAL-3 e a outra metade foi utilizada para a leitura por espectrometria de infravermelho próximo (modelo NIR FLEX N500, BÜCHI) utilizando acessório XL. Para cada amostra foram realizadas leituras em triplicata. Os valores obtidos pelo refratômetro digital foram introduzidos para construção da curva de calibração utilizando o software NIRCal 5.2 (Buchi). A avaliação, o processamento e a interpretação dos espectros gerados foram realizados com auxílio de ferramentas quimiométricas. Foi utilizada análise por componentes principais e o procedimento de cálculo PLS (*Partial Least Squares Regression*) para a validação, os valores discrepantes foram detectados por meio da ferramenta *outlier detection* e os respectivos espectros foram removidos da curva de calibração. O projeto de calibração foi construído com 1.098 espectros (correspondentes a 366 amostras), sendo a curva de calibração construída com 732 es-

pectros (correspondentes a 244 amostras) e a curva de validação, com 366 espectros (correspondentes a 122 amostras). As equações das retas de calibração e validação e os coeficientes de correlação, respectivamente, foram  $f(x)=0,8051x+3,4743$ ,  $r=0,8973$ ,  $r^2=0,8051$  e  $f(x)=0,8447x+2,7069$ ,  $r=0,9008$ ,  $r^2=0,8115$ .

## EMBRAPA GADO DE CORTE ANTES E DEPOIS DO NIRS

BARROCAS, G.E.G<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Gado de Corte

e-mail: gustavo@cnpqc.embrapa.br

**Palavras-chave:** NIRS, análises bromatológicas, plantas forrageiras, modelos de regressão

O Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Gado de Corte processa anualmente mais de 10.000 amostras de plantas forrageiras para análises bromatológicas. Essas determinações pelos métodos tradicionais são demoradas, consomem vários reagentes, e envolvem várias pessoas no processamento. Algumas dessas determinações requerem de três a quatro dias (ou mais, como no caso da digestibilidade) para completar a rotina de análise. A situação descrita ocasionava um acúmulo, de milhares de amostras de um ano para outro, em virtude da lentidão do processamento e do número de pessoas necessárias no método tradicional.

Após a aquisição do espectrofotômetro de reflectância na região do infravermelho próximo (NIRS) da Foss Nirsystems modelo 5000 em 1998, iniciou-se um processo de calibração, com a realização de análises químicas utilizando-se os métodos tradicionais e coleta dos espectros de diferentes tipos de amostras para a obtenção dos modelos de regressão.

Inicialmente foram feitos modelos de regressão para diferentes partes das plantas (folha, colmo, material morto e planta inteira) e também para diferentes espécies de gramíneas. Mas como seria mais trabalhosa a realização das análises usando-se diversas equações para um mesmo lote de amostras, foi então tentado um modelo de regressão que englobasse todas as partes das plantas e todas as espécies num mesmo arquivo para se determinar as correlações. Como os resultados obtidos foram até melhores que os obtidos nos arquivos separadamente, está sendo usado o modelo para gramíneas com todas as amostras para as análises de rotina. Para as amostras de leguminosas foi feito um modelo de regressão em separado.

Agora o equipamento está calibrado para o processamento simultâneo de dez diferentes determinações (MS, MO, PB, DIVMO, FDN, FDA, lignina via ácido sulfúrico, lignina via permanganato de potássio, celulose e sílica) de diferentes gramíneas e de leguminosas forrageiras dentre as mais utilizadas e requeridas pelas pesquisas da Embrapa Gado de Corte. Este processo permite a realização de cerca de 150 a 200 análises/dia de amostras que pelos métodos tradicionais demorariam cerca de 20 a 30 dias. O novo processo de análises permitiu a resolução do problema de armazenamento, além de grande economia de tempo e reagentes para a obtenção de resultados confiáveis.

## DESENVOLVIMENTO DE MODELO MULTIVARIADO PARA PREDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CAPIM-ELEFANTE POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

LOURES, M.D.A.<sup>1</sup>; NOGUEIRA, C.P.<sup>1</sup>; CARNEIRO, J.C.<sup>1</sup>;  
MORENZ, M.J.F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Gado de Leite

e-mail: michelle@cnpagl.embrapa.br

**Palavras-chave:** calibração multivariada, fração fibrosa, matéria seca, NIR, *Pennisetum purpureum*

O desenvolvimento de modelos multivariados utilizando-se a técnica de reflectância no infravermelho próximo possibilita maior agilidade na obtenção de resultados, com menores custos e sem geração de resíduos químicos. Neste trabalho foram desenvolvidos modelos para a predição dos teores de matéria seca (MS), cinzas (CZ), fibras em detergentes neutro (FDN) e ácido (FDA), celulose (CEL) e lignina (LIG) em amostras de capim-elefante com vistas à sua utilização como fonte de biomassa energética. Para tanto foram utilizadas cerca de 150 a 250 amostras de planta inteira para calibração e de 25 a 33 amostras para validação. O capim-elefante foi cultivado em diferentes localidades (Coronel Pacheco/MG, Campos dos Goytacazes/RJ e Brasília/DF) nos anos de 2010 a 2012. As plantas foram cortadas em diferentes idades (120 a 365 dias), secas a 55 °C e moídas em moinho com peneira de 1 mm. A aquisição dos espectros foi realizada utilizando-se um equipamento de infravermelho próximo (FOSS, modelo 5000), com comprimento de onda entre 1.100 a 2.500 nm. Os tratamentos matemático e estatístico foram realizados utilizando-se o software WinISI III, aplicando-se diferentes pré-tratamentos e métodos de regressão. Os modelos ob-

tidos para a predição dos teores de MS, CZ, FDN, FDA, CEL e LIG apresentaram, respectivamente, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,96; 0,97; 0,92; 0,93; 0,92 e 0,92; valores de 1-VR de 0,95; 0,93; 0,89; 0,90; 0,87 e 0,87; valores de SEC de 0,42; 0,34; 0,97; 0,97; 0,65 e 0,47; e valores de SECV de 0,45; 0,49; 1,14; 1,15; 0,81; 0,62, respectivamente. Além da validação cruzada foi realizada validação externa, sendo obtidos valores de  $R^2$  de 0,90; 0,83; 0,86; 0,88; 0,91 e 0,82, para os teores de MS, CZ, FDN, FDA, CEL e LIG, respectivamente. Os dados foram submetidos ao teste “t” pareado ( $\alpha=0,05$ ). Não foram encontradas diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo método de referência e aqueles preditos pelos modelos multivariados.

## **DETERMINAÇÃO DE UMIDADE, COMPOSTOS CIANOGENICOS, CAROTENOIDES TOTAIS E RELAÇÃO AMILOSE/ AMILOPECITINA EM MANDIOCA POR ESPECTROSCOPIA NIR**

OLIVEIRA, L. A. de<sup>1</sup>; SOUSA, M. R. 1; SANTOS, V. da S. 1;  
OLIVEIRA, E. J. de<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Mandioca e Fruticultura.

e-mail: luciana@cnpmf.embrapa.br,

**Palavras-chave:** análises físico-químicas; espectroscopia no infravermelho próximo; *Manihot esculenta* Crantz

As análises convencionais para a determinação do teor de compostos cianogênicos, carotenoides totais e relação amilose/amilopectina em mandioca utilizam métodos laboriosos, que consomem muito tempo e geram muitos resíduos químicos. Por outro lado, os métodos que empregam a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada a métodos multivariados de análise podem fornecer resultados rápidos e exatos com diversas aplicações

em análises químicas de alimentos e produtos da agricultura. Este trabalho tem como objetivo obter as curvas de calibração para as análises de umidade, compostos cianogênicos, carotenoides totais e relação amilose/amilopectina em mandioca in natura por espectroscopia no infravermelho próximo. Os espectros foram coletados no equipamento para cada amostra na região espectral de 4.000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ . O número de amostras foi maior do que 700 para todas as análises. O resultado para a umidade foi satisfatório, apresentando uma boa correlação e um erro percentual aceitável para as condições do modelo proposto. Para a determinação do teor de amilose, o erro encontrado foi satisfatório e a baixa correlação pode ser explicada pela estreita faixa utilizada para a construção dos modelos (12,0 a 31,2%). Na determinação do teor de compostos cianogênicos, o erro encontrado foi elevado, apesar de existir uma boa variabilidade de amostras (2 a 160  $\mu\text{g}$  de HCN  $\text{g}^{-1}$  de mandioca fresca), porém, o analito possui o teor inferior a 0,1%. A própria mandioca possui uma enzima linamarase que decompõe os glicosídeos cianogênicos, com posterior liberação do ácido cianídrico, que é volátil a 26 °C. Por causa da demora da leitura das amostras, a análise de compostos cianogênicos pode ter sido mais afetada. Para a determinação de carotenoides totais, o erro encontrado também foi elevado, apesar de existir uma boa variabilidade nas amostras (0,2 a 14,5  $\mu\text{g}$  de HCN  $\text{g}^{-1}$  de mandioca fresca). A demora na leitura das amostras para carotenoides também irá influenciar na concentração, pois esses compostos podem sofrer oxidação pela exposição à luz e ao oxigênio. As aplicações quantitativas apresentadas neste trabalho para a determinação dos parâmetros umidade e teor de amilose para mandioca in natura mostraram que a técnica NIR pode ser utilizada.

## USO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA BIOMASSA DE SORGO SACARINO

GUIMARÃES, C. de C. <sup>1</sup>; SIMEONE, M.L.F. <sup>1</sup>; NETO, M.M.G. <sup>1</sup>;  
GOMES, P.C. <sup>1</sup>; PARRELLA, R.A. da C. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Milho e Sorgo

e-mail: malu@cnpms.embrapa.br

**Palavras-chave:** sorgo sacarino, NIR, etanol

O sorgo sacarino é uma das culturas alternativas à cana-de-açúcar mais promissoras para a produção de etanol. Além de produzir caldo rico em açúcares fermentescíveis, possui alto rendimento em biomassa. No intuito de desenvolver variedades de sorgo sacarino com composição química adequada para a produção de etanol é grande o interesse em encontrar métodos mais eficientes e rápidos para analisar um grande número de amostras. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo - NIR para a caracterização do teor de fibras no controle de qualidade da biomassa do sorgo. Para isso, amostras representativas dessa matéria-prima oriundas de experimentos do Programa de Melhoramento Genético do Sorgo Sacarino, após tratamento para extração do caldo, foram secas em estufa a 65 °C até massa constante e, posteriormente, moídas na granulometria de 2 mm. O registro dos espectros da biomassa foi realizado em espectrofotômetro de infravermelho próximo da marca BUCHI, modelo NIRFlex 500, em triplicata, na faixa espectral de 800 – 2.500 nm, resolução de 8 cm<sup>-1</sup>, com acessórios de reflectância difusa e 32 scans por replicata. As metodologias de referência utilizadas em laboratório para a calibração do modelo foram as propostas pela ANKON para

fibras em detergente ácido (FDA) e neutro (FDN). Todos os modelos foram construídos utilizando o software *Unscrambler* 10.2 e o método estatístico PLS (centrado na média) com validação cruzada. Na construção dos modelos de calibração para FDA foram utilizadas 262 amostras, faixa de concentração 24,79 a 55,75%, (total de 786 espectros). Os valores obtidos para os seguintes parâmetros foram:  $R^2$  para calibração (0,93) e validação (0,91), RMSEC (1,00) e RMSEP (2,22). No modelo de calibração para FDN foram utilizadas 284 amostras, faixa de concentração 44,86 a 85,43% (852 espectros) obtendo-se valores de  $R^2$  para calibração (0,90) e validação (0,89), RMSEC (2,00) e RMSEP (2,16). Os modelos demonstraram boa linearidade e correlação entre os valores reais e preditos, podendo ser utilizados para a caracterização da biomassa dos genótipos avaliados no Programa de Melhoramento Genético de Sorgo Sacarino.

### **DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS NUTRICIONAIS EM AMOSTRAS DE *PASPALUM SP***

DIAS, M.1; DEL SANTO, V. R.1; SOUZA, G.B.1

<sup>1</sup>Embrapa Pecuária Sudeste

e-mail: gilberto@cnpse.embrapa.br

**Palavras-chave:** paspalum, NIR, calibração

As recomendações para o desenvolvimento de modelos de calibração multivariados estão prevista nas normas internacionais ASTM 1655-05 (American Society for Testing and Materials). Dentre os parâmetro previstos, o RMSEP expressa a concordância entre o valor estimado e o valor de referência. Em calibração multivariada, a exatidão é estimada por meio da raiz quadrada do erro médio de predição. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Nutrição Animal

(LNA) da Embrapa Pecuária Sudeste. Para a construção dos modelos de calibração foram selecionadas 206 amostras de *paspalum sp*, dos anos de 2006 e 2007, provenientes do banco de amostras do LNA. A obtenção dos espectros foi realizada em espectrômetro de infravermelho próximo marca Buchi, modelo NIRFlex N-500 Solids. Os espectros foram obtidos em triplicata entre  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $10.000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , utilizando a unidade de reflectância e 32 scans por replicata. Após a obtenção dos espectros foram atribuídos os valores de referência para a construção do modelo de calibração para cada propriedade, no caso, proteína bruta e lignina. Para isso, foi utilizado o software NIRCal. Aplicou-se o método, PLS ou PCR, que mais se adequou aos dados e de acordo com a necessidade utilizaram-se pré-tratamentos disponíveis, como derivadas, normalizações, alisamentos, etc. Foram utilizadas, em cada calibração, as proporções de 6 espectros para a calibração e de 3 para a validação interna. Nessa etapa de validação externa utilizaram-se 70 amostras de *paspalum sp* selecionadas aleatoriamente a partir do banco de amostras do laboratório, as quais possuíam valores por via úmida da propriedades calibradas. Para a determinação da qualidade da calibração, foram plotados gráficos dos valores de referência versus valores preditos, obtendo-se assim o  $r^2$ , além do RMSEP. Foram obtidos 85 espectros de 2006 e 121 espectros de 2007. No modelo de calibração para proteína bruta, foram utilizadas as 206 amostras de *paspalum sp*, obtendo-se 618 espectros, que abrangeram a faixa de 5,13 a 18,64% de proteína. O método estatístico utilizado foi o PLS e como pré-tratamento foi aplicada uma derivada a primeira. Foi possível obter uma boa calibração para PB, podendo ser comprovado por meio do valor de  $r^2$ , que neste caso foi de 0,94 para a calibração e 0,86 para a validação. O Q-valor foi de 0,49, um resultado abaixo do esperado, que deve ser maior que 0,60 para calibração quantitativa e 0,80 para qualitativa. A qualidade superior dessa calibração em relação às outras propriedades deve-

se à amplitude dos valores de referência das amostras utilizadas. Com isso, foi possível construir curvas com os coeficientes angular e lineares mais elevados. Na propriedade lignina, foram utilizados 115 espectros provenientes de 55 amostras com valores de referência entre 2,20 a 5,11% de lignina. O método estatístico utilizado foi o PLS. Como pré-tratamento, foi utilizada uma derivada a primeira. Foram calculadas as equações e plotadas as curvas, resultando em valores de  $r^2$  de 0,84 para a calibração e 0,68 para a validação. A correlação entre elas se mostrou bem aceitável. Pode-se obter o Q-valor de 0,42, inadequado para a calibração. Após a calibração das propriedades e as 70 amostras de referência externa lidas, determinou-se o RMSEP para cada propriedade. Analisando-se os valores dos  $r^2$ , pode-se observar a linearidade e a correlação entre o método de referência (via úmida) e o método predito (NIRS). A partir do valor do coeficiente de determinação, concluímos, juntamente com o Q-valor e o RMSEP, que a calibração de melhor qualidade foi para PB, já que apresentou valor de  $r^2$  acima de 0,90 e valor de RMSEP igual a 1,16, razoável para a quantidade e variabilidade de amostras utilizadas. Já para lignina, podemos observar um valor de  $r^2$  próximo do ideal, porém, sua calibração precisa ser aprimorada por causa do Q-valor, onde sugere-se a inserção de um número maior de amostras na calibração. A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo, NIR, mostrou-se bastante eficiente para a determinação e quantificação das propriedades. Pode-se verificar que os coeficientes ( $r^2$ ) para as propriedades estiveram em média perto de 0,90 para a calibração; 0,90 para a validação interna e 0,80 para a validação externa, o que mostra uma boa calibração das propriedades apresentadas. Sem dúvida, há a necessidade de melhorar as calibrações a fim de incorporá-las à rotina do laboratório, sendo necessário incorporar uma quantidade maior de dados para se determinar com maior precisão a qualidade e diminuir o erro de cada análise.

## DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA NIRS EM AMOSTRAS DE ALFAFA (*Medicago sativa*)

DIAS, M.<sup>1</sup>; DEL SANTO, V. R.<sup>1</sup>; SOUZA, G.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Pecuária Sudeste

e-mail: gilberto@cnpse.embrapa.br

**Palavras-chave:** alfafa, NIR, calibração

A espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo se apresenta como uma técnica alternativa aos procedimentos clássicos de análises químicas bromatológicas, pois é precisa, não destrutiva, apresenta baixo custo e possibilidade de análises simultâneas de vários analitos com aplicação em diversas áreas da ciência, ao contrário dos métodos tradicionais de avaliação do valor nutritivo em forrageiras, que envolvem processos físico-químicos e têm como principal limitação o longo tempo para sua realização, alto custo e utilização de reagentes químicos. Porém, a principal dificuldade para o uso da espectrometria NIR é a complexidade de seus espectros, com isso surgiu a quimiometria, uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada. Portanto, para a obtenção do objetivo desse trabalho, foram utilizados modelos de calibração multivariada associando os espectros NIR aos resultados de determinação dos constituintes, matéria seca (MS) e proteína bruta (PB), da leguminosa alfafa (*medicago sativa*), obtidos em laboratório por via úmida. Para construção dos modelos de calibração foram selecionadas 235 amostras de alfafa de lotes de 2008, 2009 e 2010, previamente moídas em moinho de facas. Essa seleção foi baseada no registro interno do Laboratório de Nutrição Animal, da Embrapa Pecuária Sudeste, contendo valores de referência para as propriedades definidas e a serem calibradas. A obtenção dos espectros foi realizada no espectrofotômetro de infra-

vermelho próximo NIRFlex N-500 Solids, sendo a coleta dos espectros feita em triplicata, em que um terço das amostras se destinaram à validação e o restante à calibração do projeto. Na calibração da propriedade MS, utilizaram-se 219 amostras, que possuíam valores entre 92,34 a 98,25 %, e por meio do método estatístico PLS e pré-tratamento espectral, como derivada primeira (bd1), obtiveram-se as curvas para a construção do modelo. Para PB, foram utilizadas 131 amostras de alfafa com valores entre 7,61 a 28,62%, e método estatístico PCR, utilizando também pré-tratamentos espectrais, como derivada primeira (bd1) e uma maximização (mf). Os resultados preditos pelo NIR, para ambas as propriedades foram próximos ao real, sendo indicados pelo  $r^2$  das retas, mas para avaliar essa correlação calculou-se o Q-Valor (que indica boa correlação quanto mais próximo de 1) e o RMSEP (que indica a predição dos erros). Analisando-se os valores dos  $r^2$ , sendo  $r^2 = 0,002$  para MS e  $r^2 = 0,951$  para PB, pode-se observar a linearidade e correlação entre o método real (químico), com valores de 96,13% para MS e 23,46% para PB e o método predito (NIRS), com valores de 95,39% para MS e 22,54% para PB. A partir do valor do coeficiente de determinação, concluímos, juntamente com o Q-valor e o RMSEP, que a calibração de melhor qualidade foi para PB. No entanto, para MS, com  $r^2=0,002$ , o RMSEP é similar ao para PB, sendo igual a 1,47, porém, não existe nenhuma correlação entre os métodos. O maior problema para MS, foi a amplitude entre os valores de máximo e mínimo. Por isso, a grande dificuldade de se melhorar o  $r^2$ , bem como a inclinação da reta, como uma forma sanar esse problema, seria utilizando os pré-tratamentos adequados e maior variabilidade das amostras. A espectroscopia NIR mostrou-se bastante eficiente para a determinação e quantificação das propriedades em questão. Pode-se verificar que os coeficientes de determinação das calibrações ( $r^2$ ) para a propriedade PB estiveram em média perto de 0,90. Sabe-se que fontes de erros podem ser principalmente associadas

à homogeneidade das amostras, sendo que as amostras utilizadas para a construção das curvas eram de anos anteriores (2008 e 2009), por isso o modelo final, utilizado para análises de rotina, necessita ser checado periodicamente para evitar flutuações ao longo do tempo. Sendo assim, conclui-se que a técnica NIRS mostrou potencial para a quantificação das propriedades da alfafa, com bastante precisão na determinação dos valores, ressaltando o baixo custo de análise, o curto espaço de tempo para a amostragem e a reduzida necessidade de preparo das amostras.

### **AVALIAÇÃO DE ESPECTROS DE NIRS DE DIFERENTES ESPÉCIES E CULTIVARES DE BRACHIARIA POR MEIO DE ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS**

DIAS, M.<sup>1</sup>; DEL SANTO, V. R.<sup>1</sup>; SOUZA, G.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Pecuária Sudeste

e-mail: gilberto@cppse.embrapa.br

**Palavras-chave:** PCA, Brachiária, NIR

A Embrapa possui 17 espectrofotômetros de infravermelho próximo (NIRS) alocados em diferentes Unidades. Sendo essa uma técnica que possibilita a realização de análises de baixo custo, sem a utilização de reagentes químicos, com precisão e rapidez, pode se tornar substituta das análises laboratoriais convencionais. A grande dificuldade de aplicação desta técnica é a construção de bons modelos de calibração que utilizam procedimentos matemáticos e quimiométricos apropriados, associados à química clássica, para a obtenção de resultados precisos por meio de amostras padrão que posteriormente serão utilizadas na captura dos espectros. Por causa da dificuldade de se reunir um grande número de amostras que ofereçam uma escala de resultados abrangentes, surge a

necessidade da transferência de projetos por meio da exportação e importação de modelos de calibração entre usuários dessa técnica. Para isso, a Embrapa promove um projeto para a transferência de modelos de calibração entre os aparelhos alocados nas diversas Unidades da Empresa. Esse projeto visa o estabelecimento de uma rede de usuários que padronize métodos e, conseqüentemente, dê suporte ao tratamento quimiométrico e à melhoria permanente dos modelos obtidos. Um dos interesse foi o desenvolvimento de um modelo de calibração para amostras de espécies e cultivares de *Brachiaria*. Participaram 4 Unidades da Embrapa, Gado de Leite, Gado de Corte, Pecuária Sudeste, e Milho e Sorgo, que coletaram, respectivamente, 80, 79, 125 e 40 amostras dessa forrageira. As amostras foram secas a 60 °C por 48 horas em estufa com circulação de ar. Foram moídas em moinhos de faca, tipo Willey, com peneira de 1 mm. Foram homogeneizadas e acondicionadas em frascos plásticos com 20 gramas cada. As análises foram realizadas em duplicata, obtendo-se os valores das reflectâncias em espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIRS) da marca BÜCHI modelo NIR-Flex N-500, na faixa que abrange a região espectral de 4.500 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para a avaliação e interpretação dos dados, foi utilizada análise multivariada de componentes principais (PCA) executada no Software Pirouette® 4.0. As Unidades da Embrapa foram denominadas aleatoriamente como A, B, C, e D. Após a construção dos dados pela análise de PCA, foi possível observar que as amostras de A, B e C encontravam-se no intervalo de confiança de 95%. Apenas as amostras da Unidade D não obtiveram representatividade dentro deste intervalo. Conclui-se que o método facilita a observação das amostras pertinentes a serem aplicadas no modelo de calibração para espécies de *Brachiaria* e para as cultivares comerciais disponíveis no Brasil.

## MÉTODO PARA EXPORTAÇÃO E IMPORTAÇÃO DE CALIBRAÇÕES ENTRE NIRs

DIAS, M.<sup>1</sup>; DEL SANTO, V. R.<sup>1</sup>; SOUZA, G.B.<sup>1</sup>, SIMEONE, M. L. F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Pecuária Sudeste; <sup>2</sup>Embrapa Milho e Sorgo

e-mail: gilberto@cnpse.embrapa.br

**Palavras-chave:** transferência de modelos, NIR, calibração

A espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica analítica que se apresenta como método alternativo, possibilitando precisão, rapidez, baixo custo, não sendo necessária solubilização ou digestão de amostras. Mas, para que a técnica possa ser empregada para cada propriedade de interesse, é preciso construir um bom modelo multivariado de calibração, que utiliza procedimentos matemáticos e quimiométricos apropriados, associados à química clássica para a obtenção de resultados precisos por meio de amostras padrão que posteriormente serão utilizadas na captura dos espectros. Por causa da dificuldade de se reunir um grande número de amostras que ofereçam uma escala de resultados abrangentes, surge a necessidade da transferência de projetos por meio da exportação e importação de modelos de calibração entre usuários dessa técnica. Para isso é necessária a intercomunicação entre as empresas que possuem NIRs. Para a utilização de todo o potencial que a técnica oferece, a Embrapa promove um projeto para a transferência de modelos de calibração entre diferentes aparelhos alocados em diversas Unidades da Empresa. Esse projeto visa o estabelecimento de uma rede de usuários que padronize métodos e, conseqüentemente, dê suporte ao tratamento quimiométrico e à melhoria permanente dos modelos obtidos. Essa transferência de modelos foi promovida pela Embrapa Pecuária Sudeste em conjunto com a Embrapa Milho e Sorgo, utilizando-se do procedimento de

exportação e importação de aplicações para equipamentos NIRS da marca BUCHI, em que esta técnica se resume em exportar ou importar uma aplicação de calibrações de propriedades pertinentes ao modelo das amostras requeridas, utilizando-se do software NIRWARE. Portanto, este trabalho tem como objetivo a transferência de modelos de calibração para os parâmetros Proteína Bruta (PB), Fibra em Detergente Neutro (FDN), Fibra em Detergente Ácido (FDA) e Lignina de amostras de alfafa entre equipamentos de espectrometria de infravermelho próximo. A obtenção dos espectros foi realizada em triplicata utilizando o espectrofotômetro de infravermelho próximo NIR –Flex N-500 Solids. Foram utilizadas 186 amostras de alfafa de diversos cortes provenientes do Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste. O desenvolvimento dos modelos multivariados para as calibrações das propriedades citadas foi realizado utilizando o software NIRCal e os pré-tratamentos matemáticos necessários em cada caso. Os modelos de calibração multivariada foram exportados e posteriormente importados em outro equipamento localizado na Embrapa Milho e Sorgo por meio do software NIRWARE. Foram obtidos os espectros de 11 amostras pelo modelo de calibração da Embrapa Pecuária Sudeste e pelo modelo de calibração da Embrapa Milho e Sorgo, para posterior comparação. Os valores de  $r^2$  obtidos para PB referentes ao conjunto de amostras utilizadas na calibração e na validação foram respectivamente de 0,973 e 0,979; e para lignina, respectivamente, 0,895 e 0,824. Para o desenvolvimento dos modelos de calibração para as análises de FDN e FDA, os valores de  $r^2$  foram 0,916 para FDN e de 0,915 para a FDA e para a validação o  $r^2$ , de 0,0,889 para a FDN e de 0,883 para a FDA. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos na comparação dos resultados das análises de PB, FDN, FDA e lignina foram respectivamente de 0,965; 0,949; 0,985 e 0,814, demonstrando o sucesso da transferência do modelo de calibração para alfafa. Os resultados demonstram que a transferên-

cia de modelos de calibração entre equipamentos de infravermelho próximo instalados em Unidades distintas da Embrapa é uma prática importante, que confere economia de recursos financeiros.

## **ANÁLISE DISCRIMINANTE DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM SEMENTES DE GIRASSOL UTILIZANDO A ESPECTROFOTOMETRIA NIR**

LEITE, R.S.<sup>1</sup>; CARVALHO, C. G. P. de<sup>1</sup>; GRUNVALD, A. K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Soja; <sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá

e-mail: rsleite@cnpso.embrapa.br

**Palavras-chave:** oleico, linoleico, *Helianthus annuus*, qualidade de óleo

A espectrofotometria da reflectância do infravermelho próximo (NIR) foi utilizada para a análise discriminante de genótipos de girassol com diferentes teores de ácidos graxos oleico e linoleico. Os espectros dos genótipos foram coletados de uma única semente descascada. Para diferenciação dos genótipos, duas estratégias de agrupamento foram utilizadas: a primeira foi a construção de três curvas de calibração contendo os grupos: alto oleico x linoleico, alto oleico x médio oleico e médio oleico x linoleico; e a segunda foi a construção de uma única curva contendo os três grupos. As curvas foram estabelecidas utilizando-se componentes principais e a precisão do agrupamento foi obtida pela distância de Mahalanobis, considerando  $d$  a distância dos genótipos ao grupo mais próximo e  $D$  a distância ao próximo grupo. A região estabelecida para a calibração das curvas foi de 1.651 a 1.952 nm. Houve boa classificação dos genótipos quando  $d$  foi próximo a 1 e a relação  $D/d$  próxima ou superior a 2. A análise discriminante possibilitou classificar praticamente todos os genótipos oleicos e médio oleicos, mesmo quando os dados de

cromatografia a gás mostraram resultados similares entre os grupos. Apesar da boa similaridade entre as duas estratégias de seleção, a primeira possibilitou diferenciar melhor os genótipos médios oleicos dos genótipos linoleicos.

## **ANÁLISE DISCRIMINANTE DO TEOR DE INIBIDOR DE TRIPSINA EM GRÃOS DE SOJA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR**

LEITE, R.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Soja;

e-mail: rsleite@cnpso.embrapa.br

**Palavras-chave:** tripsina, antinutricional, soja, NIR

O inibidor de tripsina nos grãos de soja é considerado um de seus fatores antinutricionais. Em média, são encontrados valores próximos a 18 miligramas de inibidor por grama de soja nas cultivares de soja (HAFEZ, 1983 apud ANDERSON; WOLF, 1995).

Estes agentes bioquímicos limitam a utilização biológica dos aminoácidos dos grãos, podendo diminuir a digestibilidade das proteínas ao impedir a ação de algumas proteases, entre elas as enzimas digestivas humanas.

Dentre as linhas de atuação do programa de Melhoramento Genético de Soja desenvolvido pela Embrapa está a busca por novos materiais com teores reduzidos de inibidor de tripsina. Neste sentido, o NIR pode auxiliar nos primeiros anos do programa, para que apenas as linhagens com baixo teor de inibidor avancem, reduzindo assim o número de cruzamentos e acelerando a obtenção dos materiais finais.

Foram selecionados 200 grãos de soja, sendo 100 deles proveniente de cultivares com teores normais de inibidor (BRS 184, BRS 216, BRS 257 e BRS 267), e a outra metade proveniente de materiais com reduzido teor do mesmo composto (BRS 155, Kunitz-1, Kunitz-2 e PI 157440).

Para a coleta de espectros, foi utilizado equipamento de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) da marca Thermo Scientific, modelo Antaris II, dotado de esfera de integração e leitura na faixa entre 1.100 e 2.500 nanômetros. Foram coletados 32 scans de cada semente cortada ao meio, com resolução de 4 e 8  $\text{cm}^{-1}$ , e background entre as leituras. Foram utilizadas técnicas de pré-tratamento dos dados, por meio de dois softwares distintos: TQ Analyst, da Thermo, e Unscrambler, da Camo, e houve uma ótima separação dos grupos ALTO IT e BAIXO IT, demonstrando uma relação entre o teor do inibidor e o espectro do grão de soja. Novas amostras estão sendo inseridas no modelo, afim de verificar sua robustez. Para classificação das amostras a serem utilizadas na validação, será utilizada a distância de Mahalanobis.

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM GRÃO DE CANOLA - REGIÃO SUL DO BRASIL - POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

LEITE, R.S.<sup>1</sup>; ROSSATO, R. <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Soja; <sup>2</sup>Universidade Estadual de Londrina  
e-mail: rsleite@cnpso.embrapa.br

**Palavras-chave:** canola; lipídios; melhoramento; NIR

A canola (*Brassica napus L.*) possui elevado teor de óleo nos grãos e propriedades físico-químicas benéficas que a constitui matéria-prima ideal para produção de biodiesel. Apresenta na composição de seu óleo um alto teor de ácidos graxos insaturados - predominantemente oleico (58%), linolênico (10%) e linoleico (22%).

Para a coleta dos dados espectrais, foi utilizado equipamento de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) da marca Thermo Scientific, modelo Antaris II, dotado de esfera de integração e leitura na faixa entre 1.100 e 2.500 nanômetros. Inicialmente foram coletados os espectros de todas as amostras (média de 32 scans e resoluções de 4 e 8  $\text{cm}^{-1}$ ), com background a cada leitura. Posteriormente, cada amostra foi subdividida em duas porções, sendo uma parte moída para quantificação do teor de óleo pelo método Soxhlet, e análise cromatográfica em fase gasosa para determinação do perfil de ácidos graxos.

Os parâmetros de calibração foram definidos inicialmente utilizando-se como base os trabalhos sobre quantificação de óleo em sementes de soja e de girassol. A modelagem foi baseada na regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), com pré-tratamentos para normalização dos dados (SNV) e aplicação de derivadas primeira

e segunda de Savitsky-Golay. Os resultados iniciais demonstraram boa correlação entre os dados, apesar da separação dos espectros em dois grupos distintos. Para o perfil de ácidos graxos, a correlação inicial foi maior que 0,85, indicando a possibilidade de utilização do NIR para esta análise.

Como o trabalho está em fase de estudo, a precisão do modelo de calibração será efetuada por meio do  $R^2$  e do erro padrão de calibração, por meio dos softwares TQ Analyst da Thermo, e Unscrambler, da Camo.

A validação será realizada com amostras de híbridos da Embrapa. Serão calculadas as correlações de Pearson entre os valores estimados do Soxhlet/CG, e do NIR. Os dados serão analisados por meio do programa Genes.

### **DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO E REGRESSÃO POR QUADRADOS MÍNIMOS PARCIAIS**

SOUZA, A. M.<sup>1</sup>; COELHO, M. R. <sup>1</sup>; NOVOTNY, E. H.<sup>1</sup>; POPPI, R. J.<sup>2</sup>;  
DART, R. O.<sup>1</sup>; SANTOS, M. L. M.<sup>1</sup>; BERBARA, R. L.L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Solos; <sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas; <sup>3</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

e-mail: andre.souza@cnpes.embrapa.br

**Palavras-chave:** Calibração multivariada, NIR, PLS

Uma abordagem alternativa para a determinação do carbono orgânico do solo (Corg), usando espectroscopia de infravermelho próximo (Near-infrared Spectroscopy, NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (Partial Least Squares, PLS) foi aplicada nes-

te trabalho. Para tal, foram selecionadas 56 amostras de perfis de solos descritos e coletados no Parque Estadual da Mata Seca, em Manga (MG), com o objetivo original de mapeamento dos solos. As amostras foram destorroadas, secas à temperatura ambiente e passadas em peneira de 2 mm - Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), e analisadas em um espectrofotômetro NIR Spectrum 100N, Perkin Elmer, equipado com acessório de reflectância difusa NIRA. Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 128 scans, no modo de refletância (% R). O conjunto total de espectros foi dividido em dois subconjuntos, sendo que dois terços foram utilizados para a construção do modelo de calibração e, um terço, para a validação do modelo. Os espectros foram pré-processados pela segunda derivada de Savitzky-Golay para minimizar os efeitos de espalhamento da radiação, e as regiões espectrais contendo apenas informação de linha base (10.000-8.500  $\text{cm}^{-1}$  e 6.500-5.500  $\text{cm}^{-1}$ ) foram eliminadas. Para determinação do Corg, a matéria orgânica foi oxidada com dicromato de potássio em meio sulfúrico, e o excesso de dicromato após a oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal. Quatro variáveis latentes foram suficientes para descrever 99% da variância nos espectros. Os dados obtidos com as amostras sem pré-tratamento indicaram que as variações observadas nos espectros estão relacionadas ao Corg, tal como pode ser observado pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0.901 (calibração do modelo). Os seguintes procedimentos serão futuramente utilizados a fim de elevar a capacidade preditiva do modelo como base nos valores da raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) e  $R^2$ : (1) pré-processar as amostras (secagem e moagem); (2) aumentar seu número; (3) explorar outros métodos de pré-processamento dos espectros; (4) testar outros métodos de calibração multivariada.

## EFEITOS DO CONGELAMENTO SOBRE O ESPECTRO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO EM AMOSTRAS DE MILHO EM GRÃO

BERNARDI, C.R.<sup>1</sup> ; ZANOTTO, D.L. <sup>1</sup>; LIMA, G.J.M.M. de <sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Embrapa Suínos e Aves  
carlos.bernardi@embrapa.br

**Palavras-chave:** NIR, Infravermelho próximo, congelamento de milho

Amostras de três variedades de milho em grão recém-colhido foram preparadas e submetidas a teste intervalar de congelamento a -25 °C, para verificar os efeitos do congelamento sobre o espectro no infravermelho próximo (NIR), e nos teores de Matéria Seca (MS), Proteína Bruta (PB) e Extrato Etéreo (EE) obtidos via NIR. Três amostras de cada variedade foram submetidas a congelamento a - 25 °C, sendo descongeladas, periodicamente, nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15 e 18 semanas de congelamento, quando foram obtidos os espectros e determinado os teores de MS, PB e EE em NIR. Duas amostras de cada variedade foram utilizadas como testemunhas, sendo uma armazenada à temperatura ambiente e a outra armazenada em freezer a - 25 °C, sem sofrer os descongelamentos periódicos, para avaliar os espectros e composição ao término do experimento. Uma amostra de cada variedade foi moída e submetida à análise química para determinar os teores de MS, PB e EE, com o objetivo de comparar com os teores obtidos via NIR. Em todas as amostras foi coletado o espectro e determinados os teores de MS, PB e EE em NIR antes de iniciar o armazenamento (tempo de zero semana de congelamento). A amostra armazenada à temperatura ambiente também foi analisada em NIR nos mesmos tempos das amostras congeladas. Todas as leituras em NIR foram

realizadas nas amostras em grão, sem moer. Os resultados obtidos não foram avaliados até o presente momento.

## **DETERMINAÇÃO DE QUALIDADE TECNOLÓGICA E DE MICOTOXINAS EM TRIGO ATRAVÉS DE ANÁLISES POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

TIBOLA, C.S.<sup>1</sup>; DELANORA, R. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Trigo

e-mail: casiane@cnpt.embrapa.br

**Palavras-chave:** qualidade; segregação; aptidão tecnológica

Na Embrapa Trigo, o equipamento Infravermelho próximo (NIRs) está sendo utilizado majoritariamente para a caracterização da qualidade tecnológica, por meio da determinação de proteína e de umidade relativa no trigo. Além desta aplicação, também está sendo empregado para a quantificação de deoxinivalenol (DON), a micotoxina de maior relevância associada com a cultura do trigo. O objetivo é analisar de maneira rápida e econômica os principais parâmetros de qualidade e os contaminantes, visando a segregação do trigo de acordo com a aptidão tecnológica e a qualidade. As amostras de grãos de trigo foram provenientes de lavouras comerciais e de experimentos conduzidos pelo programa de melhoramento da Embrapa Trigo, no período 2009-2011. Para o desenvolvimento de curvas de calibração no NIRs, primeiramente foi efetuada a coleta de espectros no grão de trigo, e depois de moídos os grãos, coletou-se o espectro da amostra do trigo moído e, posteriormente, as mesmas amostras foram analisadas por meio de métodos de referência. Quando analisado o parâmetro proteína total em 400 amostras de trigo moído, os valores obtidos com o melhor tratamento dos dados foram  $r^2$  (0,99) e SECV (0.17%). Para o parâmetro umidade

determinado em 374 amostras de trigo moído foram obtidos  $r^2$  (0,99) e SECV (0.14%). O método NIRs apresentou adequada performance e utilidade prática para a análise quantitativa de amostras desconhecidas de trigo, quanto aos parâmetros proteína e umidade. Para DON foram analisadas 558 amostras de trigo moído, e na avaliação de desempenho do modelo foram obtidos valores de  $r^2$  (0,85) e de SECV (609 ppb), indicando a capacidade de discriminar entre os níveis baixo e alto de DON nas amostras. A técnica NIRs pode ser utilizada para seleção de genótipos em programas de melhoramento genético e para separar lotes de trigo de acordo com a aptidão tecnológica e níveis de micotoxinas, contribuindo para a comercialização de alimentos seguros e de qualidade para os consumidores.

Organização:

Embrapa Milho e Sorgo



Apoio:



Agilent Technologies



A SERVIÇO DA QUALIDADE  
pensalab

Welcome to

SPEX CertiPrep Group 



Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento

