



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

# USO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA QUALIFICAÇÃO DO SORGO BIOMASSA PARA ENERGIA

SIMEONE MLF<sup>1</sup>, SOUZA E de A<sup>2</sup>, PARRELLA, RA da C<sup>1</sup>, DAMASCENO CMB<sup>1</sup>,  
SCHAFFERT, RE<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Sete Lagoas  
E-mail para contato: marialucia.simeone@embrapa.br

**RESUMO** – *O sorgo do tipo biomassa é uma cultura que apresenta grande potencial como fonte de biomassa para geração de energia, em função de sua alta produtividade, tolerância à seca e por ser mecanizável. Assim, a cultura é uma alternativa de biomassa vegetal para ser utilizada em processos de cogeração de energia elétrica. O objetivo do trabalho foi desenvolver modelos de calibração multivariada, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo, para análise do teor de carbono, nitrogênio, cinzas, poder calorífico superior, glicose, xilose e arabinose em sorgo biomassa. As amostras foram analisadas por métodos de referência e os resultados associados ao espectro de infravermelho próximo (NIR) de cada amostra. Em seguida, foram desenvolvidos, para cada constituinte, os modelos de calibração multivariada utilizando o algoritmo PLS (Partial Least Square). Os indicadores estatísticos utilizados para avaliar o desempenho e 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<sup>2</sup> (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. Obteve-se uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos pelo método de referência para todas as propriedades avaliadas tanto para as amostras do conjunto de calibração (RMSEC) como para as do conjunto de validação externa (RMSEP). Também foram obtidos valores de RPD e RER, respectivamente, acima de 3 e de 10, para todos os constituintes analisados, sendo assim, considerados adequados para a realização das análises quantitativas de composição química na qualificação do sorgo biomassa como fonte de matéria-prima para cogeração de energia.*

## 1. INTRODUÇÃO

O sorgo biomassa [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] possui porte alto, podendo chegar a 5 metros de altura, e alto rendimento de biomassa (50 toneladas de matéria seca), sendo, portanto, uma cultura com potencial para cogeração de energia elétrica. Além disso, a cultura é mecanizável do plantio à colheita, possui boa tolerância à seca e sistema de produção agrícola já estabelecido.



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

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). Para atender a essa demanda, desenvolveu-se um método mais rápido e alternativo aos métodos de referência, e que utiliza a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) associada ao desenvolvimento de modelos de calibração multivariados. Essa abordagem tem sido amplamente utilizada em análises agrícolas (Williams, 2001). O objetivo deste trabalho foi desenvolver modelos de calibração multivariada utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo para a caracterização do sorgo biomassa (teores de carbono, nitrogênio, cinzas, poder calorífico superior, glicose, xilose e arabinose) para uso como matéria-prima na cogeração de energia elétrica.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Análises químicas

Foram utilizadas 676 amostras de sorgo biomassa provenientes do programa de melhoramento genético de sorgo da Embrapa Milho e Sorgo, obtidas durante os anos de 2015 e 2016. As amostras foram secas a 65 °C em estufa de circulação de ar marca Solab, modelo LS102/960. As amostras foram moídas em moinho de facas tipo Whilley até a granulometria de 2 mm. Em função dos custos de realização das análises químicas, nem todos os constituintes foram analisados para todas as amostras. Utilizou-se o algoritmo Kennard-Stone para a seleção do conjunto de amostras de calibração e validação. Os teores de cinzas e de glicose, xilose e arabinose foram obtidos conforme metodologia descrita por Sluiter et al. (2011), sendo os açúcares quantificados em um cromatógrafo líquido de alta eficiência – CLAE (marca Waters, modelo 2695 Alliance), utilizando uma coluna Phenomenex (RCM-Ca). A fase móvel utilizada foi água ultrapura com fluxo 0,6 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura da coluna igual a 65 °C. O detector utilizado foi índice de refração a 40 °C. A detecção do teor de glicose, xilose e arabinose nas amostras de sorgo biomassa foi realizada pela comparação com o tempo de retenção de cada padrão (marca Sigma com grau de pureza de 99,5% m/m). A porcentagem de nitrogênio foi obtida pelo método de combustão de Dumas em analisador marca Leco, modelo FP254. O teor de carbono foi obtido em analisador de carbono, marca Analytik Jena, modelo EA4000. O poder calorífico superior foi obtido em um calorímetro marca Ika, modelo C2000. As análises foram realizadas em duplicata.

### 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<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> 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 (Standard Normal Variate) e primeira derivada Savitzky-Golay. Os dados também foram centrados na média. Os teores de carbono, nitrogênio, cinzas, poder calorífico superior, glicose, xilose e arabinose foram obtidos pelos métodos de referência e foram associados à média dos espectros NIR de cada amostra. Em seguida, foram desenvolvidos para cada constituinte da



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

biomassa os modelos de calibração multivariada utilizando o algoritmo PLS (Partial Least Square) 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 validação dos modelos foram: raiz quadrada do erro médio de calibração - RMSEC (*Root Mean Squared Error of Calibration*), raiz quadrada do erro médio de validação cruzada - RMSECV (*Root Mean Squared Error of Cross Validation*), raiz quadrada do erro médio de predição - RMSEP (*Root Mean Squared Error of Prediction*) e  $R^2$  (coeficiente de determinação para o conjunto de calibração e validação). Também foram avaliadas a relação de desempenho do desvio - RPD (*Residual Prediction Deviation*) e a razão de intervalo de erro - RER (*Range Error Ratio*) (Williams, 2001).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os indicadores estatísticos obtidos na calibração e validação externa dos modelos multivariados para predição das propriedades do sorgo biomassa estão apresentados na Tabela 1. Obteve-se uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos pelo método de referência para todas as propriedades avaliadas, 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 acima de 0,9 para todos os constituintes analisados. Portanto, existe uma boa correlação entre os valores previstos pelos modelos multivariados desenvolvidos e os valores obtidos pelos métodos de referência. A eficiência do modelo foi avaliada pela previsão de resultados para o conjunto de validação de amostras de sorgo biomassa. As razões RPD e RER também foram utilizadas para estimar a capacidade preditiva dos modelos e relacionam o SEP à variância e à faixa utilizada nas amostras de referência (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 e RER para todas as propriedades analisadas estão acima de 3 e de 10 (Tabela 1), respectivamente, e foram considerados adequados para a realização das análises quantitativas de composição química do sorgo biomassa.

Tabela 1 – Resultados das análises estatísticas dos conjuntos de calibração e validação para o teor de carbono, nitrogênio e cinzas (%), glicose, xilose, arabinose ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e poder calorífico superior ( $\text{Kj}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) em sorgo biomassa.

Parâmetros	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	Cinzas (%)	Poder Calorífico ( $\text{KJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Glicose ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Xilose ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Arabinose ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
N cal <sup>a</sup>	45	203	206	370	38	38	38



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

N val <sup>b</sup>	21	100	102	184	18	18	18
Faixa (%)	36,46 – 46,16	0,33 – 2,00	1,84 – 9,16	15,52 – 18,02	428,77 – 497,64	221,99 – 289,52	30,72 – 95,27
VL <sup>c</sup>	5	7	7	7	8	10	8
R <sup>2</sup> cal <sup>d</sup>	0,98	0,96	0,94	0,89	0,98	0,99	0,99
R <sup>2</sup> val	0,90	0,94	0,93	0,89	0,92	0,94	0,98
RMSEC <sup>e</sup> (%)	0,26	0,08	0,36	0,19	2,35	1,03	0,99
RMSECV(%)	0,96	0,95	0,93		0,94	0,96	0,98
RMSEP (%)	0,45	0,09	0,43	0,19	3,93	2,57	1,96
RPD <sub>cal</sub> <sup>f</sup>	7,2	4,8	4,3	3,0	7,1	13,0	16,9
RER <sub>cal</sub> <sup>g</sup>	37,3	24,9	20,3	13,1	29,3	65,6	65,2

a- Cal: número de amostras de calibração, b-Val: número de amostras de validação, c- Variáveis latentes, d- R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação, e- RMSE: raiz quadrada do erro médio – Cal (RMSEC), validação cruzada (RMSECV) e Val (RMSEP), f- RPD: relação de desempenho do desvio, g- RER: razão de intervalo de erro.

## 4. CONCLUSÃO

O uso da espectroscopia NIR associada a métodos de calibração multivariada possibilitou o desenvolvimento de um método rápido e não destrutivo para análise dos teores de carbono, nitrogênio, cinzas, poder calorífico superior, glicose, xilose e arabinose em sorgo biomassa. Espera-se que a utilização desses modelos nas rotinas de análise torne mais ágil a pesquisa do programa de melhoramento de sorgo biomassa para cogeração de energia.

## 5. REFERÊNCIAS

- KARAMPINIS, E.; KOURKOUMPAS, D.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. New power production options for biomass and cogeneration. **WIREs Energy Environment**, v. 4, n. 6, p. 471-485, 2015.
- SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2011.
- WILLIAMS, P. C. Implementation of near-Infrared technology. In: WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. H. (Ed.). **Near-infrared technology in agricultural and food industries**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemist, 2001.
- 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**, Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-32, 1993.