



Aplicação da Espectroscopia no Infravermelho Próximo Combinada com Quimiometria para Discriminação de Cevadas Tipo Cervejeira e Forrageira

Palavras-Chave: NIRS, Análise Multivariada, Cereais

Autores(as):

Gozzi, Gabriel, FEA – Unicamp

Moraes-Neto, Venancio Ferreira de, FEA – Unicamp

Caramês, Elem Tamirys dos S, ICB – USP

Vilarinho, Aloísio Alcântara, EMBRAPA

Villa, Javier Erick Lobatón, IQ - Unicamp

Prof^(a). Dr^(a). Juliana de Azevedo Lima-Pallone (orientadora), FEA - Unicamp

INTRODUÇÃO:

A cevada (*Hordeum vulgare* L.) é o quarto cereal mais importante do mundo. Diferente de outros países, onde o cereal tem como principal destino a produção de ração animal, no Brasil, a maior parte dos grãos cultivados são destinados para a obtenção de malte e posterior produção cervejeira, visto que o país ocupa posições de destaque, tanto quanto produtor, como consumidor da bebida (Mori, Minella, 2012).

O malte é fundamental na produção de cerveja, pois fornece, através de uma série de reações enzimáticas os carboidratos que servirão de substrato para as leveduras realizarem a fermentação além de contribuir para cor, aroma e sabor da bebida (Bicalho Pimenta et al., 2020);. Por isso, o controle da qualidade da cevada é essencial. No Brasil, a Portaria 691/1996 define os padrões de qualidade da cevada para produção de malte, considerando fatores como teor de proteína (máximo de 12%), poder germinativo (mínimo de 95%), presença de impurezas e grãos danificados (máximo de 5%). Cevadas que não atendem a esses critérios são destinadas à ração ou forragem e têm menor valor agregado (BRASIL, 1996).

A maioria dos métodos tradicionais para analisar esses parâmetros de qualidade da cevada são demorados, exigem reagentes e geram resíduos, o que motiva a busca por técnicas mais práticas de controle de qualidade. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) surge como uma alternativa rápida e simples, que requer pouco ou nenhum preparo de amostra e dispensa o uso de reagentes. Ela se baseia na absorção de radiação infravermelha nas faixas de 780 – 2500 nm, produzindo espectros que funcionam como impressões digitais moleculares, refletindo a composição química da amostra. (Manley & Baeten, 2018).

No entanto, a interpretação dos dados gerados pode ser complexa, exigindo o uso de ferramentas de ciência de dados aplicadas à dados químicos, a quimiometria, para pré-processamento, análise exploratória, calibração e classificação dos dados, este último sendo de grande interesse dentro da indústria alimentícia pois permite a avaliação de padrões de identidade e qualidade, detecção de fraudes e inspeção de produtos (Ferreira, 2015; Granato *et al.*, 2018.).

Assim, esse trabalho surge com o intuito de avaliar a performance da espectroscopia no infravermelho e das ferramentas quimiométricas na discriminação de cevada destinada à produção de cerveja (cervejeira) das forrageiras.

METODOLOGIA:

O estudo foi efetuado com um total de 100 amostras; as 50 amostras de cevada cervejeira (CERV) foram fornecidas pelo Centro Nacional de Pesquisa em Trigo da EMBRAPA, no estado do Rio Grande do Sul; já as 50 cevadas forrageiras (FORR) foram obtidas em diversos pontos de venda de grãos nas cidades de São Paulo e Campinas e todas foram avaliadas quanto ao teor de proteína, grãos avariados, poder germinativos e impurezas para confirmação de sua identidade.

Os espectros foram adquiridos usando o Espectrômetro TANGO FT-NIR (Bruker), com uma varredura dos 3950 a 11,550 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} com uma média de 32 scans consecutivos em modo de reflectância. Os dados foram obtidos em triplicata.

Os espectros foram processados utilizando o software MATLAB R2019a (The MathWorks, Natick, MA, USA) em combinação com o PLS_Toolbox versão 8.6 (Eigenvector Research Inc., 2012). Os espectros foram convertidos de reflectância em unidades de pseudo-absorbância ($\log 1/R$) e os números de onda (cm^{-1}) nos comprimentos de onda correspondentes (nm).

Os pré-processamentos aplicados para correção do espalhamento de luz e da linha de base respectivamente foram a Correção de Espalhamento Multiplicativo (*Multiplicative Scatter Correction*, MSC) e Derivadas de Savitzky-Golay de primeira ordem com uma janela de 15 pontos.

Com as amostras pré-processadas, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*, PCA) para identificar a distribuição e possíveis padrões das amostras.

Após a análise exploratória, os conjuntos de dados espectrais obtidos para cada classe de cevada foram separados em grupos de treinamento (66% de amostras) e teste (33% de amostras) usando o algoritmo de Kennard-Stone e foi gerado o modelo de classificação por Análise de Discriminantes por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares Discriminant Analysis*, PLS-DA), a performance do modelo foi avaliada através da interpretação das figuras de mérito geradas como Sensibilidade (SENS), Especificidade (SPEC), Acurácia (ACC).

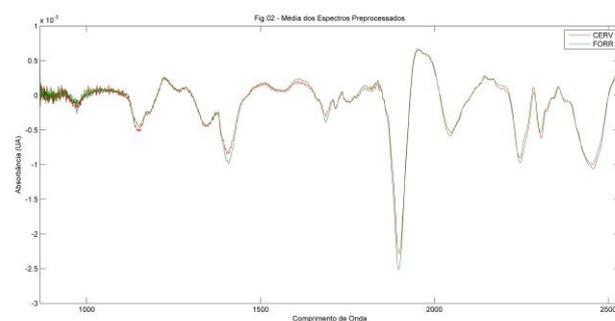
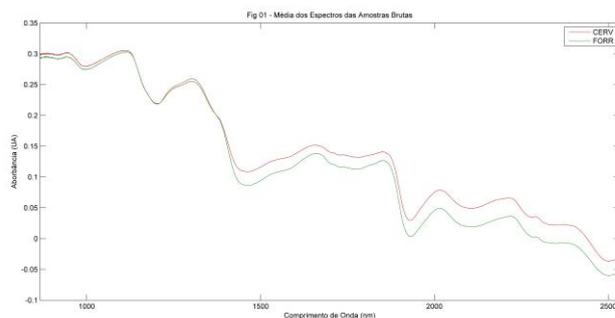
RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir das medidas realizadas foram obtidos os espectros brutos e pré-processados das amostras conforme apresentado nas Figuras 1 e 2 respectivamente. Pode-se observar que nos espectros brutos há uma diferença perceptível entre as duas classes nas regiões a partir de 1400 nm.

A análise exploratória pela PCA apresentou um bom agrupamento nos scores, com relação ao eixo da Componente Principal 3, com as cevadas forrageiras na parte superior e as cervejeiras na inferior conforme mostra a Figura 3; a partir disso, os *loadings* dessa componente foram avaliados em função dos comprimentos de onda para inferir os possíveis grupos químicos responsáveis pelo agrupamento conforme apresentado na Figura 4; foi averiguado que as ligações do tipo CH₃, CH₂ e CH apresentaram grande influência nas regiões de 1100, 1330, 1400, 1900, 2300 e 2400 nm, já a região de 2200 está mais relacionada com a presença de grupos CHO e RNH₂ (Okparanma, *et al*, 2018) o que indica que o perfil proteico, lipídico e de carboidratos das amostras se apresenta como um fator de influência na discriminação dos tipos de cevada.

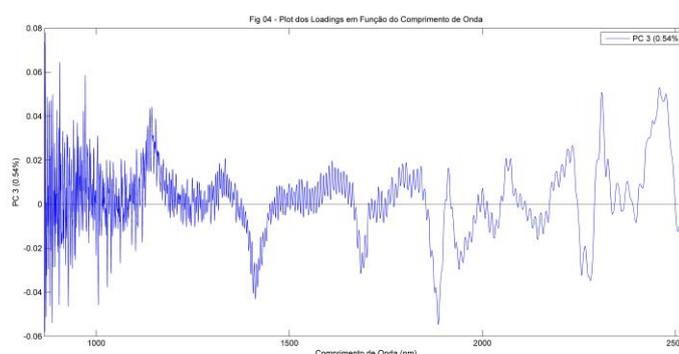
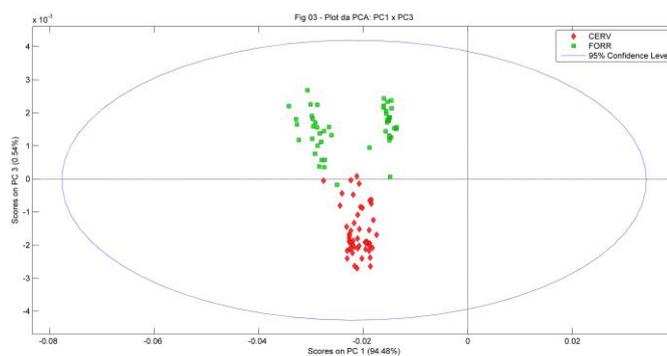
Conforme pode ser visualizado na Figura 5, o modelo construído apresentou uma performance altamente satisfatória; houve a total discriminação das duas classes de cerveja em seus grupos, tanto na região de calibração do modelo (realçada em laranja), quanto na validação dos modelos (realçadas em roxo).

A avaliação das figuras de mérito do modelo, para assegurar sua qualidade em prever e classificar as amostras, os resultados são apresentados na Tabela 1 abaixo; todas as figuras de mérito apresentaram valores igual a 1, o que era esperado baseado nos resultados visualizados nas imagens.



Figuras 1 e 2: Espectros brutos (acima) e pré-processados (abaixo) das amostras

Fonte: Autores, 2025



Figuras 3 e 4: Plotagem da PCA (acima) e seu respectivo loadings da PC3 (abaixo) das amostras

Fonte: Autores, 2025

Altos valores de sensibilidade e especificidade significam respectivamente que o modelo proposto consegue não somente detectar quais amostras são de uma classe de interesse (por exemplo, quais cevadas realmente são cervejeiras), mas também consegue eliminar com êxito todas aquelas que não pertencem à essa classe (forrageiras), por consequência, a eficácia também apresenta valores altos visto que ela mensura a proporção total das classificações corretas com relação a todo o conjunto de amostras (Cuadros-Rodríguez, Pérez-Cataño, Ruiz-Samblás, 2016).

Tais resultados podem ser explicados novamente pela eficiência dos modelos em detectar as diferenças entre as classes a partir do seu teor proteico, lipídico, de carboidratos e umidade; essa hipótese pode ser corroborada analisando a plotagem dos VIP Scores gerados no PLS-DA em função dos comprimentos de onda, conforme apresenta a Figura 6; onde as regiões na faixa de 1130, 1410, 1690, 1880, 2300 e 2400 nm são as que apresentam maior influência na classificação, essas regiões também estão relacionada com as ligações do tipo CH₃, CH₂ e CH, com ênfase nas faixas de 1410 e 2300 nm, que também estão relacionadas com ligações de H₂O e COHN₂ respectivamente (Okparanma, et al, 2018)

CONCLUSÕES:

Conforme apresentado, o modelo de classificação por PLS-DA para os espectros obtidos no NIR para amostras de cevada cervejeira e forrageira apresentou uma performance totalmente satisfatória. Dessa forma, o método avaliado foi considerado como promissor para controle de qualidade na recepção da matéria prima em maltarias cervejeiras e órgãos de fiscalização, garantindo possibilidade de discriminação de amostras e contribuindo para o comércio justo.

BIBLIOGRAFIA

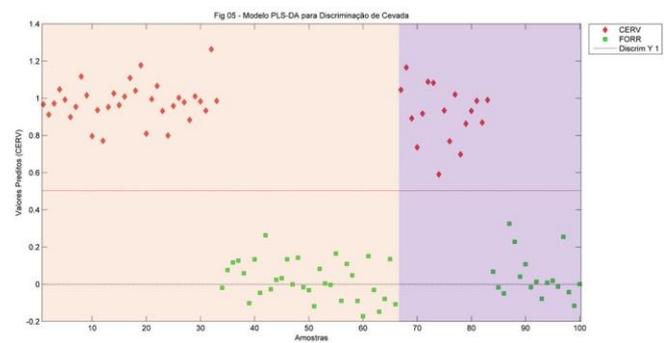


Figura 5: Modelo PLS-DA para a Discriminação das Amostras
Fonte: Autores, 2025

| | PLS-DA | |
|------|--------|------|
| | CERV | FORR |
| SENS | 100% | 100% |
| SPEC | 100% | 100% |
| ACC | 100% | 100% |

Tabela 1: Figuras de Mérito para o Modelo de Classificação
SENS – Sensibilidade
SPEC – Especificidade
ACC - Acurácia
Fonte: Autores, 2025

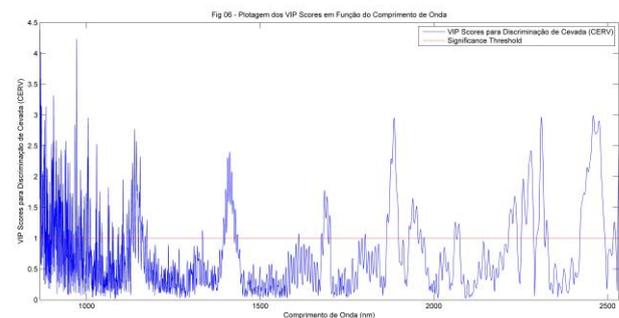


Figura 6: Plotagem dos VIP Scores do Modelo PLS-DA
Fonte: Autores, 2025

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria 691, de 25 de novembro de 1996. Brasil: Secretaria de Defesa Agropecuária, 1996. Disponível em: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=2140540241>. Acesso em: 24 de julho de 2024.

CUADROS-RODRÍGUEZ, Luis; PÉREZ-CATAÑO, Estefanía; RUIZ-SAMBLÁS, Cristina. Quality performance metrics in multivariate classification methods for qualitative analysis. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 80, p. 612-624, 2016.

FERREIRA, Márcia M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.

GRANATO, Daniel. *et al.* Trends in Chemometrics: Food Authentication, Microbiology, and Effects of Processing. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 3, p. 663–677, 2018.

MANLEY, Marena; BAETEN, Vicent. Spectroscopic Technique: Near Infrared (NIR) Spectroscopy. Em: **Modern Techniques for Food Authentication**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 51–102.

MORI, Claudia, MINELLA, Euclides. **Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da cevada**. Embrapa Trigo, Passo Fundo, RS, Brasil, Documentos Online, 139, 28 p, 2012.

OKPARANMA, Reuben N; *et al.* Towards enhancing sustainable reuse of pre-treated drill cuttings for construction purposes by near-infrared analysis: A review. **Journal of Civil Engineering and Construction Technology**. v. 9, p. 19-39, 2018.

PIMENTA, Larissa B. *et al.* A história e o processo da produção da cerveja: uma revisão. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 37, n. 3, p. 26715, 2020.