



UNIVERSIDADE ESTADUAL VALE DO ACARAÚ-UVA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ZOOTECNIA

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
A PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA EXTRUSA DE PASTO NATIVO  
EM PEQUENOS RUMINANTES

MIKAELLE DE SOUSA DUTRA

SOBRAL – CE  
AGOSTO – 2018

MIKAELLE DE SOUSA DUTRA

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
A PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA EXTRUSA DE PASTO NATIVO  
EM PEQUENOS RUMINANTES

Dissertação defendida e aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ pela Comissão Examinadora:

---

**Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim**  
Embrapa Caprinos e Ovinos  
Presidente

---

**Dr. Hélio Henrique Araújo Costa**  
Universidade Estadual Vale do Acaraú

---

**Dra. Sueli Freitas dos Santos**  
Embrapa Caprinos e Ovinos

---

**Dra. Luciana Freitas Guedes**  
Embrapa Caprinos e Ovinos

---

**Dra. Lisiane Dorneles de Lima**  
Embrapa Caprinos e Ovinos

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual Vale do Acaraú

Sistema de Bibliotecas

Dutra, Mikaelle de Sousa

Aplicação da espectroscopia do infravermelho próximo para a previsão da composição mineral da extrusa de pasto nativo em pequenos ruminantes [recurso eletrônico] / Mikaelle de Sousa Dutra. -- Sobral, 2018.

1 CD-ROM: il. ; 4 <sup>3</sup>/<sub>4</sub> pol.

CD-ROM contendo o arquivo no formato pdf do trabalho acadêmico com 64 folhas.

Orientação: Prof. Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim.

Co-Orientação: Prof. Dr. Hélio Henrique Araújo Costa.

Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Estadual Vale do Acaraú / Centro de Ciências Agrárias e Biológicas

1. Caatinga. 2. Mineral . 3. NIR. 4. Nutrição. I. Título.

MIKAELLE DE SOUSA DUTRA

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
A PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA EXTRUSA DE PASTO NATIVO  
EM PEQUENOS RUMINANTES

Dissertação apresentada à Universidade Estadual  
Vale do Acaraú – UVA como parte das  
exigências do Curso de Mestrado em Zootecnia,  
para obtenção do título de *Master Science* em  
Zootecnia.

Área de concentração: Nutrição Animal

Orientador: Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim

Co-orientador: Dr. Hélio Henrique Araújo Costa

SOBRAL - CE  
AGOSTO – 2018

*Aos meus pais, **Antonio e Luciene**, pelo esforço incansável, pelas oportunidades que me proporcionaram, seu apoio e dedicação. A vocês, toda minha gratidão.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser tão generoso comigo e ser tão presente em tudo que vivo. Obrigada Senhor.

À toda minha família. Meus pais, Sr. Antonio e Dona Cici, minhas irmãs Mylene e Mirelle, minha sobrinha linda Isabela, meus avós, tios e primos que acreditaram e apoiaram minhas escolhas.

À Universidade Estadual Vale do Acaraú, por ter me acolhido desde a graduação, por ter me trago as melhores histórias e pessoas durante os últimos anos.

Ao Programa de Pós-graduação em Zootecnia UVA e Embrapa Caprinos e Ovinos, pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e me proporcionar crescimento pessoal e profissional. Em especial, à Joicinha (I like), por deixar nosso ambiente tão alegre e agradável.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, por disponibilizar a estrutura para realização do meu trabalho. Em especial, à Dona Lidu, Marcio Ponciano e Dr. Sueli Freitas.

Ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa.

Ao meu orientador, Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim, pela orientação, paciência e confiança.

Ao Dr. Hélio Henrique, meu coorientador e amigo, por toda ajuda, apoio e pela amizade valiosa que ganhei. Muito obrigada, Boss!

Às minhas amigas e companheiras de estudo e trabalho, Erlane Sangalo e Yara Mixaria, por tornar essa batalha mais leve e mil vezes divertida. Obrigada por tudo!

Aos meus queridos amigos Mayara e John Clay, por estarem comigo desde de antes da aprovação me ajudando a estudar, trocando conhecimentos e vivendo um período feliz e determinante em minha vida. Muito obrigada!

Aos meus amores, Felipe, Paulo Filho, Elane, Michely, pela amizade tão maravilhosa de cada um de vocês, por cada momento de apoio, diversão, loucura e crescimento. Por sermos tão ótimos juntos! (Penkiu).

À Rodrigo Carvalho, meu amigo tão amigo que dá ranço, por essa amizade que inexplicável de tantos anos que a Zootecnia me trouxe.

À Priscylla Praciano, por toda paciência, apoio e incentivo durante a fase de transição. A você, meu muito obrigada por tudo durante esse capítulo da história.

Aos amigos de cultivei durante essa caminhada, Antonio, Anna Victoria, Katia (Mobeim), Renata, Iane, Diana, Taís, Bianca, Polly, Aline e tantos outros de coração tão bom acompanharam durante mestrado e aos que conheci através dele. Obrigada meus amores.

À Bruna Costa, pela paciência e ajuda em todas as horas que precisei durante a escrita do trabalho.

Às minhas amigas de república, Michelezinha, Milenazinha, por me acolherem e por serem sempre tão prestativas e tornarem os dias mais divertidos! Muito obrigada!

Aos meus queridos fofinhos, Angélica, Paulo Orlando, Felipe, André, Isabel e a implicante da Alicia, pela amizade que é tão família, comemorando junto as conquistas de cada um.

A todos que contribuíram à sua maneira para a conclusão dessa etapa da minha vida, toda a minha gratidão.

*“Cada um de nós compõe a sua história, cada ser  
em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz”*

Almir Sater / Renato Teixeira



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XVIII
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	IX
<b>CAPÍTULO I</b> .....	X
<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	X
<b>1. MINERAIS NA CAATINGA</b> .....	11
<b>2. NUTRIÇÃO MINERAL A PASTO</b> .....	12
<b>3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)</b> .....	18
<b>3.1. Histórico da técnica</b> .....	18
<b>1.1 Princípios da técnica</b> .....	19
<b>3.2 Quimiometria</b> .....	21
<b>3.2.1. Análise dos Componentes Principais</b> .....	21
<b>3.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados</b> .....	21
<b>3.2.3 Pré-tratamentos matemáticos</b> .....	22
<b>3.2.4 Calibração</b> .....	23
<b>3.2.5 Validação</b> .....	23
<b>3.2.6. Escolha dos modelos</b> .....	24
<b>4. INSTRUMENTAÇÃO</b> .....	25
<b>5. USO DO NIRS PARA MINERAIS</b> .....	26
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	28
<b>CAPÍTULO II</b> .....	36
<b>UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR PARA PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MACROMINERAIS NA EXTRUSA DE CAPRINOS EM PASTO NATIVO</b> .....	36
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	39
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	40
<b>2.1. Local, procedimento de obtenção e análise das amostras</b> .....	40
<b>2.2. Caracterização da área</b> .....	41
<b>2.2.1. Disponibilidade de biomassa</b> .....	41
<b>2.2.2. Espécies predominantes</b> .....	41
<b>2.2.3. Composição da mistura mineral</b> .....	42
<b>2.2.4. Procedimento de coleta</b> .....	43
• <b>Experimento 1 – Estimativa da contaminação salivar</b> .....	43
• <b>Experimento 2 – Correção da contaminação salivar</b> .....	44
<b>2.2.5. Coleta de água e solo</b> .....	45

2.2.6.	<b>Coleta de espectros</b> .....	45
2.2.7.	<b>Análises quimiométricas</b> .....	45
2.2.8.	<b>Desenvolvimento dos modelos</b> .....	46
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	56
<b>5.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Funções dos macrominerais no organismo animal e doenças causadas por suas deficiências.....	17
Tabela 2 - Categorias de classes de Desvio Residual de Previsão .....	25
Tabela 3 - Comparação entre os modelos de equipamentos NIR Perten e FOSS usados na obtenção dos espectros .....	26
Tabela 4 - Composição de nutrientes da mistura mineral em kg por mistura .....	43
Tabela 5 - Análise química do solo .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 6 - Análise química de água .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 7 - Tratamentos empregados nos espectros para cada modelo .....	48
Tabela 8 - Valores médios da concentração de macrominerais nas amostras de extrusa.....	49
Tabela 9 - Parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos para a composição de macrominerais .....	50
Tabela 10 -Bandas de absorção para a previsão das concentrações de macrominerais .....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético.....	19
Figura 2 - Bandas de combinação e <i>overtones</i> em NIR .....	20
Figura 3 - Obtenção de espectro; Adaptado de Burns e Ciurczak (2008) .....	25
Figura 4 - Figura 5 -Gráficos dos escores de PC1 (94%) versus PC2 (5%) das amostras de extrusa coletadas em diferentes períodos do ano. E limites estabelecidos por Hotelling. ....	47
Figura 5 - Espectros de 42 amostras de extrusa sem aplicação de tratamento (a) e com aplicação de tratamento MSC (b) na região de 950 a 1650 nm.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 6 - Relação de desempenho de desvio (Ratio of Performance to Deviation – RPD) dos modelos para macrominerais em aparelho NIR Perten e Foss. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

CAPÍTULO I  
REFERENCIAL TEÓRICO



## 1. MINERAIS NA CAATINGA

O termo “Caatinga” é de origem Tupi e significa “mata branca”, referindo-se ao aspecto da vegetação durante a estação seca, onde a maioria das árvores perdem as folhas e os troncos esbranquiçados e brilhantes que dominam a paisagem (Prado, 2003).

Assim como as diversas matas secas tropicais, a vegetação da Caatinga também é alvo de exploração humana, pela atividade agrícola desenvolvida, pelo extrativismo na extração de madeira e lenha e pelo uso da pecuária extensiva (Moreira et al., 2006).

A Caatinga é, provavelmente, o bioma brasileiro mais desvalorizado, e, ao mesmo tempo menos conhecido botanicamente. Esta situação é decorrente de uma crença injustificada, e que não deve ser mais aceita, de que a Caatinga é o resultado da modificação de uma outra formação vegetal, estando associada a uma diversidade muito pequena de plantas, sem espécies endêmicas e altamente modificada pelas ações antrópicas, segundo Giulietti et al (2004), que acrescenta que apesar de estar bastante alterada, especialmente nas terras mais baixas, a Caatinga contém uma grande variedade de tipos vegetacionais com elevado número de espécies, e ainda vegetações remanescentes bem preservadas.

A vegetação da Caatinga apresenta elevado número de espécies botânicas de interesse forrageiro. A folhagem dos arbustos lenhosos em pastagens nativas tem grande importância, uma vez que, em certas regiões, ela representa a maior parte do material disponível quando as condições ambientais são desfavoráveis (Araújo Filho et al., 2002).

A paisagem é dominada por uma vegetação arbustiva, ramificada e espinhosa, com muitas euforbiáceas, bromeliáceas e cactáceas (Coimbra-Filho e Câmara, 1996). Existem muitos gêneros endêmicos de cactáceas, como *Leocereus*, *Tacinga* e *Zehntnerella* (Prance, 1987). Outros gêneros comuns da Caatinga atual são *Bromelia* (Bromeliaceae), *Pilosocereus* (Cactaceae), *Caesalpinia* (Caesalpiniaceae, Leguminosae), *Aspidosperma* (Apocynaceae), *Mimosa* (Mimosaceae, Leguminosae) e *Caliandra* (Fabaceae, Leguminosae). As folhas e as flores são produzidas em um curto período durante as chuvas, pois a vegetação permanece em estado de dormência na maior parte do ano. A vegetação herbácea também cresce somente durante as chuvas curtas e esparsas (Rizzini et al., 1988).

A região caracteriza-se por terrenos cristalinos e praticamente impermeáveis, e terrenos sedimentares que se apresentam com boa reserva de água subterrânea. Os solos,

com raras exceções, são pouco desenvolvidos, mineralmente ricos, pedregosos e pouco espessos e com fraca capacidade de retenção da água, fator limitante a produção primária nessa região (Alves et al., 2009).

A região é composta de vários tipos diferentes de rochas. Nas áreas de planície as rochas prevalentes têm origem na era Cenozóica, as quais, se encontram cobertas por uma camada de solo bastante profunda e com afloramentos rochosos ocasionais, e, tais solos (latossolos) são argilosos e ricos em minerais, com boa porosidade e rico em nutrientes. Embora não tenha potencial madeireiro, exceto pela extração secular de lenha, a região é rica em recursos genéticos em função da sua alta biodiversidade. A salinização do solo é, hoje, uma realidade. Especialmente na região onde os solos são rasos e a evaporação da água ocorre rapidamente devido ao calor (Santos, 2008).

Apesar de ser a única região naturalmente brasileira cujos limites estão inteiramente restritos ao território nacional, pouca atenção tem sido dada à conservação da variada e marcante paisagem da Caatinga, e a destacada contribuição da sua biota à biodiversidade extremamente alta do Brasil, que tem sido subestimada (Silva et al., 2004).

## **2. NUTRIÇÃO MINERAL A PASTO**

O pasto constitui a base de sustentação da pecuária brasileira, sendo a fonte de alimento mais barata a ser fornecida aos animais (Moraes et al., 2006). Entretanto, a produção animal em regime de pastagens nos trópicos brasileiros caracteriza-se pelo extrativismo, onde a adoção de tecnologias e capital restringe-se a um pequeno conjunto de produtores, e o uso intensivo dos recursos naturais na produção é realidade entre os produtores. Tal conduta, na maioria das vezes, determina a perda da capacidade produtiva das pastagens e seus impactos sobre o ambiente e o comprometimento da sustentabilidade da atividade, que são fatos facilmente percebidos (Barcellos, 2008).

A criação de animais em pasto é altamente influenciada pelos efeitos climáticos, visto que esses promovem uma estacionalidade na produção de forrageiras, concentrando aproximadamente 80% dessa produção no período das águas e o restante no período seco, podendo variar com o nível de intensificação adotado no manejo do pasto (Euclides et al., 2007). Devido à estacionalidade da produção forrageira nos trópicos entre os períodos seco e chuvoso, fica explícita a necessidade de fontes externas de nutrientes que garantam



o adequado desempenho animal ao longo do ano, porém com sustentabilidade ao sistema (Paulino et al., 2002).

O Nordeste brasileiro apresenta duas estações bem definidas, período das águas e período seco, que causa uma elevada flutuação qualitativa e quantitativa das pastagens, o que resulta em ganhos de peso animal no período das águas, contudo perdas acentuadas ao longo do período seco (Silva et al., 2009).

Nesse contexto, para alcançar maior produção animal em pastagens, três condições devem ser atendidas para obter resultados satisfatórios: 1) produção substancial de forragem para o rebanho com bom valor nutritivo, cuja distribuição estacional deve coincidir com a curva de exigências nutricionais dos animais; 2) grande proporção dessa forragem deve ser colhida pelos próprios animais (consumo direto) a fim de evitar gastos com mão-de-obra e maquinário, e 3) sempre que possível, adotar a rotação de áreas para que a eficiência de conversão alimentar pelos animais seja elevada, bem como para evitar degradação das pastagens (Paulino et al., 2002).

O valor nutritivo de uma espécie forrageira é influenciado pela fertilidade do solo, condições climáticas, idade fisiológica e pelo manejo em que está submetida. Contudo, o valor nutritivo é avaliado pela digestibilidade, pelos teores de proteína bruta e de parede celular, características estreitamente relacionadas com o consumo de matéria seca. O baixo valor nutritivo das forrageiras, por sua vez geralmente está associado ao reduzido teor de proteína bruta, de minerais, e elevado conteúdo de fibra o que implica em baixa digestibilidade da matéria seca (Leite e Euclides, 1994).

Dessa forma, a maioria dos animais de produção a pasto recebem dietas que não correspondem às suas exigências em relação aos minerais. Essa dificuldade de suprir a carência mineral dos animais deve-se ao fato dos alimentos serem ricos em alguns minerais e/ou pobres em outros determinados elementos, fato mais frequente, ou que apresentem proporções desequilibradas entre si (Tokarnia, 2000).

No passado, acreditava-se que os animais deveriam ser alimentados apenas por carboidratos, proteínas e lipídeos. Com o avanço das pesquisas em nutrição, observou-se que as exigências nutricionais aumentavam acompanhada da elevada produção animal e, com isso, a exigência de outros nutrientes com funções vitais no organismo em mantê-lo sadio (Mendonça Júnior et al., 2011). Vale destacar que cerca de 4% do peso corporal dos animais é constituído pelos minerais, e apesar da baixa quantidade em relação aos outros constituintes, quando há deficiências desses elementos, ocorrem desordens nutricionais

sérias que contribuem para desempenho produtivo e reprodutivo inferior ao seu potencial (Miranda et al., 2006).

Os minerais estão envolvidos em quase todas as vias metabólicas do organismo animal. Esses possuem funções importantes no desempenho reprodutivo, manutenção do crescimento, metabolismo energético, sistema imune, e em outras funções fisiológicas importantes para manutenção da vida e aumento da produtividade animal (Wilde, 2006; Lamb et al., 2008).

No contexto geral, os minerais participam de três funções essenciais ao organismo dos seres vivos, e estão presentes como componentes estruturais dos tecidos corporais; auxiliando na manutenção do equilíbrio ácido-básico, pressão osmótica e permeabilidade das membranas celulares, atuando como ativadores dos processos enzimáticos (Torkania et al., 2000).

Atualmente, as pesquisas voltadas à determinação de exigências de minerais em animais visam reduzir os níveis desses elementos na dieta, com o intuito de diminuir os custos de produção e também a excreção de elementos inorgânicos para o ambiente sem, no entanto, afetar o desempenho animal. (Santos, 2008; Araújo, 2009).

Embora a exigência nutricional de caprinos e ovinos esteja relativamente bem estabelecida, há pouca informação acerca das exigências nutricionais de pequenos ruminantes criados nas regiões semiáridas. A maior parte da informação disponível é advinda de extrapolações calculadas a partir de dados obtidos em experimentações com bovinos (Malafaia et al. 2004).

Nas plantas, a quantidade de minerais varia de acordo com o estado fisiológico e maturidade. O estado de maturidade afeta o teor de uma série de minerais nos pastos. A concentração de sódio, fósforo e potássio decresce com a idade ou parte da planta, ao passo que os teores de cálcio e magnésio frequentemente aumentam (Bavera e Bocco, 1987; Spears, 1994).

Além disso, a luz solar não atua diretamente na absorção de elementos minerais pelas plantas, porém afeta os processos biológicos passíveis de alterar a composição mineral, como fotossíntese, transpiração e respiração, entre outros (Clark, 1981). A maior oferta de Ca, Mg, P e K para as plantas após a queima do pasto pode aumentar temporariamente o teor desses nutrientes nos tecidos verdes, os quais, tendem a retornar aos níveis originais após um breve período (Sacido e Cauhépe, 1998).

Geralmente não são encontradas quantidades necessárias de minerais nos alimentos, havendo uma necessidade de suplementação para compensar possíveis deficiências (Tokarnia et al., 2000; Peixoto et al., 2005).

As deficiências minerais estão ainda ligadas a certas áreas geográficas. Quando acentuadas, podem ser responsáveis pela pobreza que existe em determinadas regiões, onde a população depende principalmente da criação. Deficiências leves ou moderadas também podem causar prejuízos econômicos sérios, pois reduzem a produtividade dos animais e constituem obstáculo à melhoria dos rebanhos (Tokarnia, 2000).

Forragem em solos de regiões tropicais é sabidamente deficiente em um grande número de macro e microelementos que são necessários ao animal. Os elementos minerais mais deficientes são: Ca, P, Na, Cu, Co, I, Se e Zn e, em algumas regiões, sob condições específicas, Mg, K, Fe e Mn podem ser deficientes, e o excesso de F, Mo e Se podem ser extremamente prejudiciais (Conrad et al., 1985). Este fato caracteriza a necessidade de incluir, numa mistura mineral, os elementos que se apresentarem deficientes para que se alcance produção mais eficiente e lucrativa.

Entretanto, a principal fonte de aquisição desses elementos minerais para os animais ainda são os alimentos, em especial as forrageiras, que por sua vez, os absorvem do solo, de acordo com a presença e disponibilidade (Salette, 1982). A ingestão de minerais por ruminantes também pode ocorrer através do solo, acidentalmente, ou mesmo por deficiência mineral, alotrofia e osteofagia, caracterizada por perversão do apetite, que induz a ingestão de materiais estranhos.

A ingestão acidental de solo pode chegar a 20% da matéria seca, sendo favorecido quando os solos possuem estrutura fraca e drenagem pobre, e por elevada carga animal ou durante a época seca, quando os pastos apresentam baixo crescimento (McDowell, 1999). Essa ingestão está associada ao processo de pastejo *per se*, pois, durante o bocado, a forrageira está sujeita a ser puxada juntamente com as raízes que contêm solo aderido (Jurjanz et al., 2012).

Outra fonte de minerais, embora não seja a principal, é a água. Todos os elementos essenciais nela são detectados, alguns ocorrem em maior quantidade dependendo da região, como águas calcárias que possuem elevados níveis de cálcio que pode interferir na absorção de fósforo e zinco.

Águas salobras com elevadas concentrações de sódio implicam em diminuição do consumo de mistura mineral, ocasionando conseqüente deficiência mineral. Em aquíferos

profundos, por exemplo, observa-se substancial concentração de enxofre, promovendo uma deficiência de cobre (Mendonça Júnior et al., 2011).

O perfil mineral, bem como, a concentração de cada elemento presente no alimento, no solo e na água não são necessariamente indicadores seguros do valor nutritivo deste, como fonte do nutriente em questão (Miller, 1996). Na avaliação dos alimentos e suplementos nutricionais, são considerados a concentração e a biodisponibilidade do elemento. Essa biodisponibilidade diz respeito às formas como os minerais podem ser absorvidos no intestino e usados pelas células e tecidos animais, pois a presença do mineral na forrageira usada como alimento, não garante sua absorção pelo organismo animal (Underwood, 1981).

Além da biodisponibilidade do elemento, os minerais podem ainda interagir entre si com outros nutrientes e com fatores não nutricionais. Essas interações podem ser sinérgicas ou antagônicas, tomam forma no próprio alimento, no trato digestivo, nos tecidos e no metabolismo celular (Georgievskii et al., 1982).

Frente ao que foi exposto, a insuficiência alimentar quantitativa e qualitativa é uma das limitações mais importantes para o desempenho de animais em pastejo, notadamente em condições em que as pastagens constituem a única fonte de nutrientes. Entretanto, os pecuaristas já estão adquirindo a consciência da importância da suplementação mineral (Silva, 2000), uma vez que a diminuição da taxa de crescimento, a baixa eficiência reprodutiva e redução da produção de carne e leite são algumas consequências da carência de nutrientes, principalmente de minerais.

Para correção de forma adequada e econômica das carências minerais, é essencial o conhecimento preliminar das funções e dos tipos de deficiência que ocorrem nos solos, nas plantas forrageiras e nos tecidos animais (Lopes, 1998).

A Tabela 1 mostra a função dos minerais no organismo animal, assim como as principais consequências advinda da deficiência.

Tabela 1 - Funções dos macrominerais no organismo animal e doenças causadas por suas deficiências

<b>Mineral</b>	<b>Função<sup>1</sup></b>	<b>Deficiência</b>
Ca	Mineralização óssea, regulação metabólica, coagulação sanguínea, transmissão de impulsos nervosos	Raquitismo, articulações sensíveis <sup>2</sup> ; rigidez das pernas, osteomalácia <sup>3</sup> ; perda de peso, crescimento retardado <sup>4</sup> ;
P	Mineralização óssea, componente de DNA e RNA, parte de compostos de alta energia (ATP), regulação de enzimas alostéricas, componentes dos fosfolípidos	Apetite depravado, abstrações ósseas e dentárias, baixo índice de fertilidade, diminuição na produção de leite, baixa resistência à infecções <sup>5</sup>
K	Regulação da pressão osmótica, transmissão de impulsos nervosos, regulação do equilíbrio ácido-básico, contração muscular, controle do equilíbrio hídrico	Diminuição de crescimento; fraqueza muscular; paralisia; diminuição do apetite e desordem nos nervos <sup>6</sup>
S	Componente de AAs sulfurados, biotina e tiamina, mucopolissacarídeos e de reações de desintoxicação	Diminuição do consumo, conseqüentemente fraqueza, perda de peso, lacrimejamento <sup>7</sup>
Na	Regulação da pressão osmótica, do equilíbrio ácido-básico, condução nervosa, transporte ativo de nutrientes, contração muscular, controle do equilíbrio hídrico	Apetite depravado por sal, perda de apetite, emagrecimento, enfraquecimento, redução na produção de leite <sup>8</sup>
Mg	Cofator de mais de 300 enzimas, componente dos ossos, atividade neuro-muscular	Anorexia, hiperemia, hiperestesia e calcificação do tecido mole, tetania <sup>5</sup>

<sup>1</sup>Adaptado de Gonzáles (2000); <sup>2</sup>Hernandez (2001); <sup>3</sup>Silva (2000); <sup>4</sup>Cavalheiro; <sup>5</sup>Silva (2001); <sup>6</sup>Adrigueto et al (2002); <sup>7</sup>Teixeira (2001); <sup>8</sup>Mcdowell (1999).

### 3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

#### 3.1. Histórico da técnica

Frederick William Herschel foi o astrônomo e músico inglês responsável pela descoberta da região do infravermelho próximo. Em 1800, Herschel executou um experimento utilizando papelão e termômetros com bulbos pretos, com a finalidade de medir as temperaturas relacionadas às diferentes cores do prisma. O astrônomo observou aumento da temperatura à medida que movia o termômetro do violeta para o vermelho no espectro criado pela luz do sol atravessando o prisma. Percebeu que, além da luz vermelha visível, ocorria elevação da temperatura, sendo esta região, mais tarde, chamada de infravermelho próximo (Cienfuegos, 2003).

No início da década de 1930, Hotelling escreveu um artigo clássico na análise de componentes principais (*Principal Components Analysis – PCA*). Ainda nessa década Mahalanobis formulou uma abordagem matemática para apresentar o agrupamento de dados e separação obtidos com a espectroscopia (Burns e Ciurzak, 2008). Contudo, foi somente na década de 1960 quando Karl H. Norris caracterizou produtos agrícolas usando a espectroscopia NIRS, que a técnica despertou maior interesse da comunidade científica e da indústria. A partir de então, a tecnologia evoluiu rapidamente, principalmente pela modernização computacional e desenvolvimentos de software para tratamento de dados, e começou a ganhar uma ampla aceitação na indústria, agricultura e farmácia.

O tratamento dos dados obtidos passou a exigir modelos mais complexos, que estavam além da tradicional calibração univariada. O problema da modelagem desses dados foi solucionado com a aplicação de técnicas quimiométricas (Massart et al., 1986).

Os trabalhos pioneiros nessa área aconteceram a partir de 1938. Pesquisadores utilizaram as técnicas espectroscópicas para quantificar a concentração de água na gelatina e a concentração de óleos (combustíveis). Karl Norris merece destaque pela importância de seus trabalhos, iniciando suas pesquisas aplicando a técnica como novo método de determinação da umidade em produtos agrícolas. No Brasil, os primeiros trabalhos foram as publicações de Nishiyama em 1991 (Pasquini, 2003).

## 1.1 Princípios da técnica

A espectroscopia estuda a interação das radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas orgânicas. A radiação eletromagnética consiste na transmissão de energia na forma de ondas, contendo um componente elétrico e outro magnético produzida pela aceleração de uma carga elétrica em um campo magnético (Pasquini, 2003).

A técnica é baseada na espectroscopia vibracional, que emprega energia nos comprimentos de onda no intervalo de 750 a 2.500 nm (Workman e Weywer, 2007). Por meio dessa ferramenta são obtidas informações qualitativas e quantitativas dos constituintes químicos da biomassa decorrente da interação da onda eletromagnética do infravermelho próximo com a amostra (Pasquini, 2003).

A região do infravermelho se encontra, no espectro eletromagnético, entre a região visível e as micro-ondas, subdividida em três regiões: Infravermelho próximo, médio e distante (Figura 1).

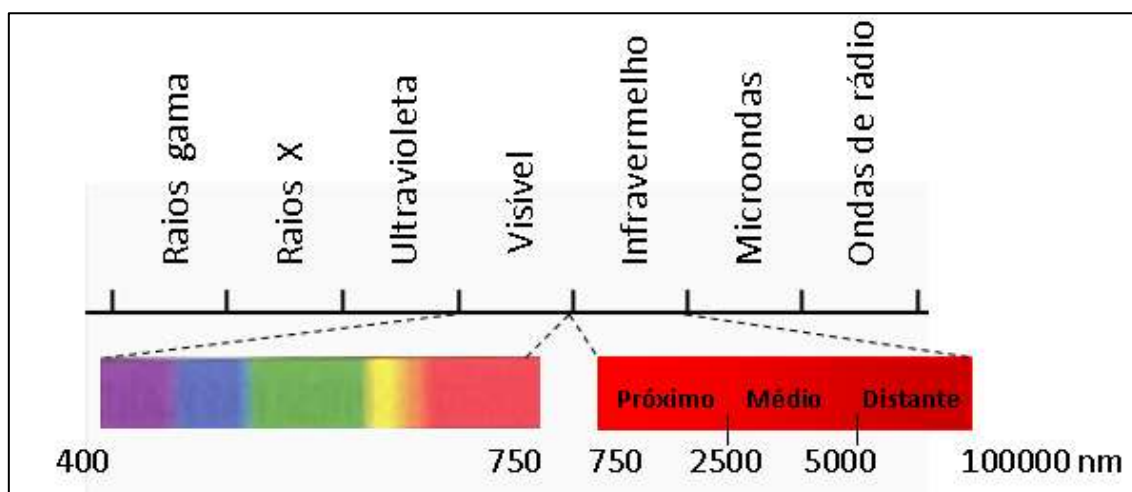


Figura 1 - Espectro eletromagnético

Fonte: Google Imagens

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surge como um método que pode ser considerado não-destrutivo, capaz de prever propriedades químicas (Meder et al., 1999), mecânicas (Kelley et al., 2004), físicas (Schimleck et al., 1999) e anatômicas de madeiras e outros materiais (Schimleck e Evans, 2004).

A matéria orgânica contida nas amostras tem impressões espectrais distintas na região NIR devido à absorção relativamente forte de *overtones* e modos de combinação em relação aos diferentes grupos funcionais presentes nos compostos orgânicos.

*Overtone*s são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros dos modos normais de vibração, enquanto as combinações surgem pela interação de duas ou mais vibrações ocorrendo ao mesmo tempo (Pasquini, 2003; Shenk et al, 2008; Xiaobo et al, 2010).

As moléculas orgânicas possuem padrões de absorção específicos na região do infravermelho próximo, e assim, é possível prever a composição química do material estudado.

Uma banda de absorção NIR é produzida quando a radiação NIR a uma frequência específica vibra a uma mesma frequência que uma ligação molecular na amostra. Um pico de absorção é definido como a maior absorção em uma banda, e as absorções são definidas por três parâmetros: localização, altura e largura (Pasquini, 2003; Shenk et al 2008).

A faixa de frequência NIR pode ser dividida em quatro intervalos de acordo com as vibrações moleculares: terceiro *overtone* (700-1000nm), segunda *overtone* (1000-1408nm), primeira *overtone* (1408-2040nm) e a região de combinação (2040-2500nm) (Barbosa, 2007).

As terceiras *overtone*s apresentam intensidades de banda consideravelmente mais fracas quando comparadas aos segundo e primeiro *overtone*, pois os sinais das bandas envolvidas tornam-se mais fracos por uma ordem de grandeza (Weyer, 1985; Osborn et al, 1993), como demonstrado na Figura 2.

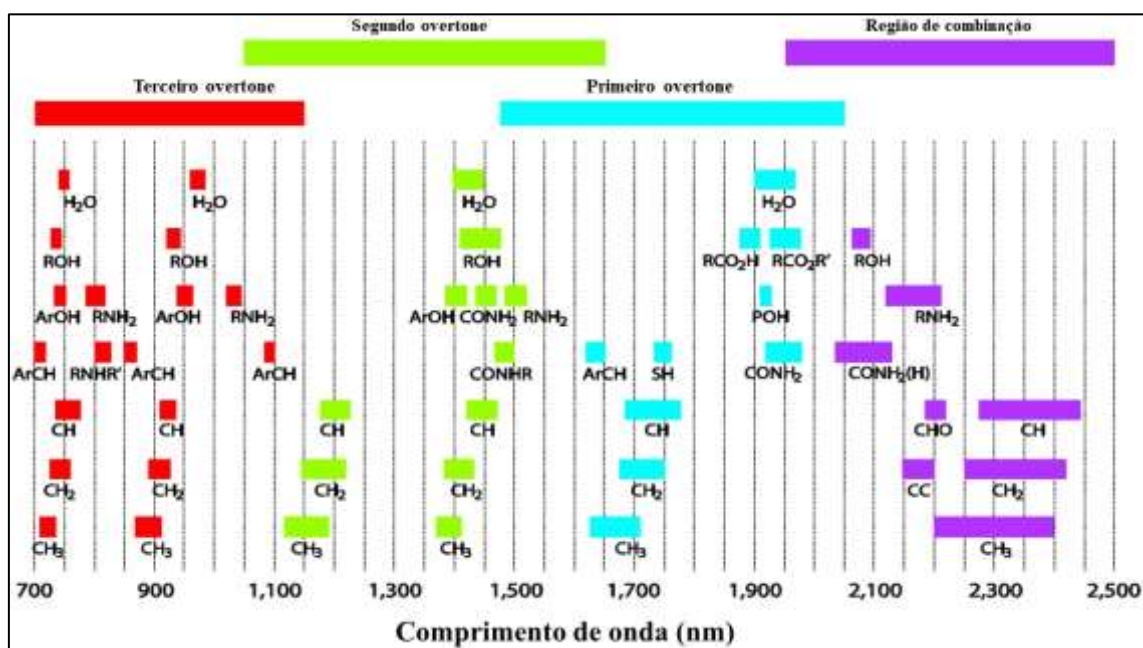


Figura 2 - Bandas de combinação e *overtone*s em NIR  
Fonte: Metrohm (2013)



## 3.2 Quimiometria

A quimiometria caracteriza-se como campo da química analítica que utiliza técnicas matemáticas e estatísticas para extração de informações pertinentes a partir de dados analíticos, como os dados espectrais NIR, a quimiometria facilita a interpretação dos mesmos com ênfase nos sistemas multivariados que permitem medir muitas variáveis simultaneamente (Pasquini, 2003; Nunes, 2008).

### 3.2.1. Análise dos Componentes Principais

*Principal component analysis* ou PCA é a ferramenta mais utilizada para realizar a análise exploratória de dados multidimensionais e na seleção das amostras. Uma das ferramentas da quimiometria que têm como objetivo projetar dados originais de grande dimensão espacial para menores dimensões, permitindo, que as informações importantes possam ser extraídas (Borin, 2003).

Sendo assim, as análises por componentes principais reduzem a dimensionalidade do conjunto de dados original de forma que, as informações mais relevantes fiquem concentradas nos primeiros componentes e as de menor importância nos últimos. Dessa forma, as primeiras componentes principais são suficientes para descrever o sistema, possibilitando que sejam facilmente interpretados (Beebe et al., 1998).

### 3.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados

*Partial Least Squares* (PLS) é considerado o método de regressão mais utilizado para modelos de construção de calibração multivariada, sendo aplicado com sucesso em diversos trabalhos (Yong et al., 2012).

A modelagem PLS utiliza tanto a informação da matriz de dados X (variáveis independentes - dados espectrais), como da matriz Y (variáveis dependentes - propriedade analisada, concentração), obtendo-se novas variáveis denominadas variáveis latentes, fatores ou componentes (equivalentes as PCs na PCA), conforme Nunes (2008). A diferença entre esse método e o método PCA está na forma como as novas variáveis são encontradas, uma vez que a PCA não leva em conta os dados das concentrações (matriz Y) (Almeida, 2009).

O número de variáveis latentes ou fatores PLS interfere nos valores nos resultados da calibração. Quando o número de fatores PLS no modelo é pequeno, os resultados podem não ser satisfatórios, já que a informação disponível nos dados originais não estará sendo totalmente explorada. Um número de fatores PLS maior que o necessário pode causar problemas no modelo por meio da modelagem de ruídos (Barthus, 1999). De acordo com estes autores, o número ideal de fatores PLS é o que resulta na menor variância residual da validação.

### 3.2.3 Pré-tratamentos matemáticos

Recomenda-se tratar os dados espectrais antes de desenvolver os modelos de calibração para corrigir problemas indesejáveis, que podem influenciar nos resultados, através de técnicas que permitem reduzir, padronizar ou eliminar fatores que causam impactos na leitura espectral, sem alterar as informações espectroscópicas contidas neles (Siesler et al., 2002).

As alterações espectrais são causadas pelo espectrofotômetro, como por exemplo, efeitos causados pela saturação do detector, falhas no varrimento dos comprimentos de ondas e outros fatores próprios à amostra, como temperatura e granulometria (Siesler et al., 2002).

Os pré-tratamentos mais utilizados são: método de correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative Scatter Correction* – MSC), variação padrão normal (*Standard Normal Variate Method* – SNV) e filtro de Savitzki-Golay, primeira e segunda derivada, assim como a combinações desses.

No tratamento MSC, cada espectro é corrigido por meio de regressão, de forma que todas as amostras tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra de referência, correspondente à média espectral de todas as amostras.

No método SNV cada espectro é semelhante ao método MSC, entretanto a determinação dos ajustes é realizada de forma diferente, além do fato do SNV utilizar apenas dados referentes a um só espectro e não a todo conjunto (Costa Filho, 2003; Sileoni et al., 2011; Chen et al., 2013).

As derivadas de primeira e segunda ordem do espectro NIRS tem como objetivo principal melhorar a resolução e eliminar os efeitos aditivos, conhecidos como ruídos (Cozen, 2006).

### 3.2.4 Calibração

A calibração é uma sequência de operações que estabelecem uma relação entre medidas instrumentais com valores para uma propriedade de interesse correspondente (Martens e Naes, 1996), tendo como objetivo produzir e encontrar um modelo que melhor represente ou relacione os dados espectrais com os dados obtidos pelo método de referência (Pantoja, 2006).

A calibração pode ser univariada, quando se tem uma relação matemática entre uma variável dependente e uma única variável independente, e multivariada quando a relação envolve mais de uma variável (Nunes, 2008).

A calibração multivariada ganhou ênfase para tratamento de dados espectrais, onde as principais técnicas de análise multivariada utilizadas para elaboração de modelos, de acordo com Burns e Ciurczak (2008), são: regressão linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR), análise por componentes principais (PCA) e mínimos quadrados parciais (PLS). Das multivariadas supracitadas, o PLS possibilitou um avanço significativo na aplicação da quimiometria. Com a utilização desse método muitos problemas de cálculo puderam ser superados e variadas aplicações analíticas começaram a surgir (Stewart et al., 1995).

### 3.2.5 Validação

Depois de calibrado o modelo para uma determinada propriedade, a acurácia de calibração deve ser testada em um processo denominado validação. A validação do modelo pode ser realizada de duas maneiras, a saber: validação externa e validação cruzada (Martens e Naes, 1996).

A validação cruzada (*cross validation*) ocorre quando se utiliza as amostras que compuseram o banco de calibração para predição da concentração do analito desejado. Nesse procedimento, uma amostra é deixada de fora da matriz que será usada para calibração. Realiza-se esse procedimento até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez.

Em seguida, são comparados os valores previstos com os valores de referência e determinado o erro, permanecendo o modelo que gerou um menor valor do erro (Naes et al, 2002). Esse erro é denominado de RMSECV (*Root Mean Squared Error of Cross*

*Validation*). Esse tipo de calibração é recomendado quando se tem um número de amostras reduzido (Almeida, 2009).

A validação externa consiste em utilizar amostras de concentração conhecida, mas que não foram utilizadas na calibração. Nesta técnica também é determinado um erro, denominado RMSEP (*Root Mean Squared Error of Prediction*) que demonstra a diferença entre a concentração dos valores previstos e dos valores de referência da amostra (Naes et al., 2002).

### 3.2.6. Escolha dos modelos

A escolha dos modelos desenvolvidos é feita considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da raiz do quadrado médio do erro calibração (RMSEC) e de validação (RMSECV), e relação de desempenho de desvio (*Ratio of Performance to Deviation – RPD*) dos modelos (Chang et al., 2001; Pasquini, 2003; Landau et al., 2006).

O *bias* é outro parâmetro avaliado, que permite a caracterização da variância atribuída a um erro não explicável, chamados de erros sistemáticos de previsão (ASTM, 2012). O *bias* corresponde à diferença entre a média populacional e o seu valor verdadeiro Braga e Poppi (2004). A existência desse tipo de erro afeta a precisão, a exatidão e a determinação dos intervalos de confiança.

O Desvio Residual de Previsão (*Residual Prediction Deviation – RPD*) é utilizado para avaliar o desempenho dos modelos desenvolvidos, obtido pela relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método de referência (SD) e o erro padrão da validação cruzada (RMSECV), cuja fórmula de cálculo é:

$$RPD = Sd / RMSECV$$

Onde RMSECV = raiz do quadrado médio do erro da validação cruzada e Sd = desvio padrão da análise de referência (análise do macromineral). De acordo com Williams e Sobering (1993), essa avaliação permite comparações entre calibrações para diferentes variáveis, uma vez que possibilita a padronização do erro padrão da previsão. Chang et al. (2001) propõem três categorias de classes de acordo com o valor do RPD (Tabela 2).

Tabela 2 - Categorias de classes de Desvio Residual de Previsão

Classe	RPD	R <sup>2</sup>	Classificação
A	> 2,0	> 0,8	Excelente
B	1,4 a 2,0	0,5 a 0,8	Ajustados
C	< 1,4	< 0,5	Não confiáveis

#### 4. INSTRUMENTAÇÃO

O espectrômetro NIR é um equipamento de alta precisão que efetua análises em qualquer molécula que apresente, principalmente, ligações C-H, OH, N-H, S-H e C=O (Pasquini, 2003). Os componentes básicos de um espectrômetro infravermelho são: fonte, seletor de comprimento de onda, recipiente de amostra, detector, transdutor e processador (Valderrama, 2005).

De acordo com Pasquini (2003), a absorção de luz é medida pela diferença entre a quantidade de luz emitida pelo equipamento e a quantidade de luz refletida pela amostra. Essa interação da radiação eletromagnética com a matéria são características dos átomos presentes nas moléculas, bem como da região do espectro envolvida, onde ocorrem combinações e sobretons de transições vibracionais, principalmente os grupos funcionais: O-H, N-H, C=O (Price et al., 2001; Barbosa, 2007; Pavia et al., 2010). Na Figura 2 é apresentado o esquema de forma simplificada de obtenção dos espectros pelo método de reflectância.

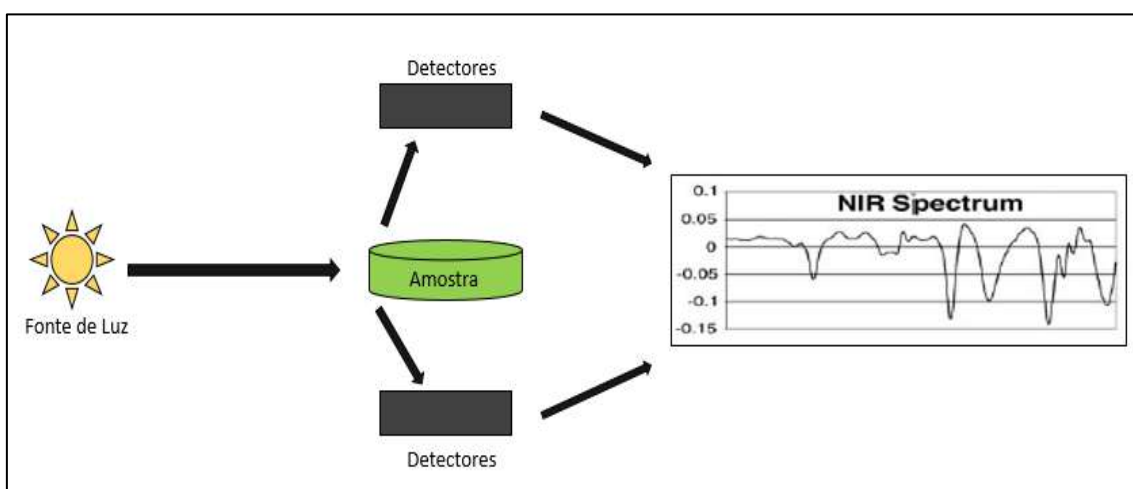


Figura 3 - Obtenção de espectro; Adaptado de Burns e Ciurczak (2008)

Os instrumentos apresentam tecnologias diferentes, com relação direta na qualidade e quantidade de informações coletadas, e nos modelos desenvolvidos. O Perten® DA 7250 possui a tecnologia de matriz de diodo, e a luz das lâmpadas é aplicada diretamente sobre uma célula de fluxo e a luz que passa através da célula é dispersa pela rede de difração antes de chegar na amostra. O NIR FOSS© 5000 utiliza uma tecnologia pré-dispersiva a base de um monocromador que dispersa a luz antes de atingir a amostra. Outras características distintivas de cada tecnologia estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre os modelos de equipamentos NIR Perten e FOSS usados na obtenção dos espectros

Característica	Modelo	
	Perten	Foss
Leitura espectral (nm)	950 – 1650	1100 – 2500
Tempo médio de leitura* (s)	13	40 – 45
Controle do ambiente	Nenhum	Temperatura e Umidade**
Monocromador	Pós-dispersor	Pré-dispersor
Portabilidade	Sim	Não

nm – nanômetros; s – segundos. \*Tempo médio para leitura em segundos de cada equipamento; \*\*Temperatura e umidade do ambiente e umidade das amostras.

Fonte: Fernandes, 2015.

## 5. USO DO NIRS PARA MINERAIS

Os minerais podem ser determinados por técnicas de espectrometria, onde a radiação emitida seleciona comprimentos de onda específicos. Outros métodos são os de volumetria, com indicadores visuais, onde ao término da titulação as modificações são percebidas em decorrência de um indicador adicionado, ou potenciométricos, nesse caso a verificação acontece enquanto a titulação acontece (Mendham et al., 2002) que incluem indutivamente plasma de argônio acoplado (ICP), espectroscopia de absorção atômica (AAS) e fluorescência de raios X espectroscopia (XRF) (Shenk et al., 1992).

A escolha da técnica utilizada irá depender dos métodos disponíveis, elemento que a ser analisado, da quantidade e a concentração de amostra, custo, tempo e exatidão necessárias (Chen et al., 2005; Herwing et al., 2011).

O NIRS foi introduzido como método preciso para análise bromatológica de grãos, sementes oleaginosas e forragens (Norris et al., 1976; Murray, 1993; Batten, 1998). O

método baseia-se na correlação entre propriedades químicas, que são determinadas por métodos de referência definidos e a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda na região do infravermelho próximo, medida por reflectância. A região do infravermelho próximo contém informações relativas às proporções de ligações C-H, N-H e O-H, que são os constituintes primários das moléculas orgânicas em forragens (Coleman, 1993; Osborne et al., 1993).

O NIRS mede a absorção por ligações de moléculas orgânicas, portanto, o uso de minerais puros não é convencional para a ferramenta. No entanto, a previsão de alguns minerais em forragens por NIRS podem ser possíveis através da sua associação com a matriz orgânica (Givens e Deaville, 1999). São necessários mais estudos para determinar a relação entre a composição, relativamente elevada, de ácidos orgânicos e a concentração individual de minerais em forragens, pois os minerais podem estar tanto complexados organicamente ou sob forma de quelatos, como na forma de sais e íons. Assim, os primeiros poderiam ser determinados, mas as formas iônica e salina não absorvem energia na região do infravermelho proximal (Clark et al., 1987).

Pesquisas voltadas à determinação de minerais através do NIRS não são numerosas e referem-se, principalmente aos macronutrientes, e a predição de microminerais pelo NIRS tem sido relatada com menor frequência, em gramíneas e amostras de feno (Clark et al., 1987, 1989; Saiga et al., 1989; Smith et al., 1991; Vazquez de Aldana et al., 1995), e em frações botânicas de pastagens semiáridas (Ruano-Ramos et al., 1999).

O NIRS tem sido usado para determinar o conteúdo em solos de elementos comuns como Ca, Mg, Fe, Mn e K, os elementos pesados Co, Cu, Ni, Pb, Zn e Mn ou possíveis contaminantes em solos urbanos.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril.** 2009. Tese (Doutorado), Instituto Superior Técnico.
- ALVES, J. J. A.; ARAÚJO, M. A. ; NASCIMENTO, S. S. **Degradação da Caatinga: uma Investigação Ecogeográfica.** 2009. Revista Caatinga, v. 22, n. 3, p. 126–135.
- ARAÚJO FILHO, J.A.; LEITE, E.R.; SILVA, N.L. **Contribution of woody species to the diet composition of goat and sheep in Caatinga vegetation.** 2002. Pasturas tropicales, v. 20, n. 2, p. 41–45.
- ARAÚJO, R. F. S. S. **Avaliação nutricional e função renal de ovinos alimentados com feno de erva-sal (*Atriplex nummularia* L) e farelo de milho em substituição a palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* mill).** 2009. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, Pernambuco.
- BARBOSA, L.C. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos.** 2007. Viçosa: Ed. UFV.
- BARCELLOS, A. O.; RAMOS, A.C.B.; VILELA, L.; MARTHA JÚNIO, G.B. **Sustentabilidade da produção animal baseada em pastagens consorciadas e no emprego de leguminosas exclusivas, na forma de banco de proteína, nos trópicos brasileiros.** 2008. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 37, n. spe, p. 51–67, Julho.
- BARTHUS, R.C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análises de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho e Raman.** 1999. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- BATTEN, G.D. **Plant analysis using near infrared reflectance spectroscopy: the potential and the limitations.** 1998. Australian Journal of Experimental Agriculture. 38, 697–706.
- BAVERA, G. A.; BOCCO, O. A. **Suplementación mineral del bovino.** 1987. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 88 p.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SESASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: a practical guide.** 1998. New York: Wiley, 348p.



- BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no controle de qualidade de Lubrificantes**. 2003. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 2008. 3.ed. Boca Raton: CRC, 808p.
- CAVALHEIRO, A. C. L. **Os minerais para bovinos e ovinos criados em pastejo**. 1992. Ed. Sagra-DC LUZZATTO 1ª edição, 142 p.
- CHEN, M. J., HSIEH, Y. T., WENG, Y. M., ECHIOU, R. Y. Y. **Flame photometric determination of salinity in processed foods**. 2005. Food chemistry, 91, 765-770.
- CHEN, Y.; XIE, M.; ZHANG, H.; WANG, Y., NIE, S.; LI, C. **Quantification of total polysaccharides and triterpenoids in Ganoderma lucidum and Ganoderma atrum by near infrared spectroscopy and chemometrics**. 2013. Food chemistry, v.135, p. 268-275.
- CIENFUGOS, F. **Análise instrumental: conceitos e avanços da análise no infravermelho**. 2003. Revista Química e Derivados, São Paulo, v.38, n.413, p.40-46, mar.
- CLARK, D.H, CARY, E.E., MAYLAND, H.F. **Analysis of trace elements in forage by near infrared reflectance spectroscopy**. 1989. Agron. J. 81, 91-95.
- CLARK, D.H., MAYLAND, H.F., LAMB, R.C. **Mineral analysis of forages with near infrared reflectance spectroscopy**. 1987. Agron. J. 79, 485-490.
- CLARK, R. B. **Effect of light and water stress on mineral element composition of plants**. 1981. Journal of Plant Nutrition, v. 3, n. 5, p. 853–885, 21 Jan.
- COIMBRA-FILHO, A. F., CÂMARA I.G. **Os limites originais do bioma Mata Atlântica na região Nordeste do Brasil. Fundação Brasileira para Conservação da Natureza, Rio de Janeiro**. 1996.
- COLEMAN, P.B. **Practical sampling techniques for infrared analysis**. 1993.
- CONRAD J.H. e MENDES M.O. **Estudo comparativo do uso de suplementos minerais e fonte de proteína sobre a porcentagem de nascimento de bezerros**. 1965. Relatório Técnico de Agricultura Brasil-Estados Unidos, Rio de Janeiro.
- CONZEN, J. P.. **Multivariate Calibration. A Practical Guide for the Method Development in the Analytical Chemistry**. 2006. Bruker Optick GmbH. 2nd edition.
- COSTA FILHO, P. A. **Estudo comparativo de técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo**.

2003. 201p. Tese (doutorado), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, São Paulo.
- EUCLIDES, V. P. B. et al. **Diferimento de pastos de braquiária cultivares Basilisk e Marandu na região do Cerrado**. 2007. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.42, n.2, p.273-280, fev.
- FERNANDES, A.M.F. **Uso da espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (nirs) para previsão da composição bromatológica de vagens de algaroba e palma forrageira**. 2015. Dissertação. (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral, Ceará.
- GEORGIEVSKII, V. I.; ANNEKOV, B. N.; SAMOKHIN, V. T. **Mineral nutrition of animals**. 1982. London: Butterworth, p. 11-56.
- GIULIETTI, A. M.; BOCAGE NETA, A. N. du; CASTRO, A. A. J. F.; GAMARRA-ROJAS, C. F. L.; SAMPAIO, E. V. S. B.; VIRGÍNIO, J. F.; QUEIROZ, L. P. de; FIGUEIREDO, M. A.; RODAL, M. de J. N.; BARBOSA, M. R. de V.; HARLEY, R. **Diagnóstico da vegetação nativa do bioma Caatinga**. 2004. Em: Biodiversidade da caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação. (2004) 382
- GIVENS, D.I. E DEAVILLE, E.R. **The current and future role of near infrared reflectance spectroscopy in animal nutrition: a review**. 1999. Australian Journal of Agricultural Research. 50, 1131–1145.
- GONZÁLEZ, F. H. D. **Uso do perfil metabólico para determinar o status nutricional em gado de corte**. 2000. In: GONZÁLES, F. H. D.; et al. Perfil metabólico em ruminantes: seu uso em nutrição e doenças nutricionais. UFRGS: Porto Alegre, p.63-73.
- HERNANDES, F. I. L. **Suplementação mineral para gado de corte, novas estratégias**. 2001. Viçosa MG: Aprenda Fácil, 164 p.
- HERWING, N., STEPHAN, K., PANNE, U., PRITZKOW, W., EVOGL, J. **Multi-element screening in milk and feed by SF-ICP-MS**. 2011. Food chemistry, 124, 1223-1230.
- JURJANZ; S. ET AL. **Soil intake of lactating dairy cows in intensive strip grazing systems**. 2012. Animal, v. 6, p. 1350–1359.
- KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; GROOM, L.R.; SO, C.L. **Use of near infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods**. 2004. Holzforschung, Berlim, v.58, p.252-260.

- LAMB, G.C.; BROWN, D.R.; LARSON, J.E.; DAHLEN, C.R.; DILORENZO, N.; ARTHINGTON, J.D. E DICOSTANZO. A. **Effect of organic or inorganic trace mineral supplementation on follicular response, ovulation, and embryo production in superovulated Angus heifers.** 2008. *Animal Reproduction Science*, 106:221-231.
- LEITE, G.G., EUCLIDES, V.P.B. **Utilização de pastagens de Brachiaria spp.** 1994. Em: Simpósio sobre manejo de pastagem, 11., 1994, Piracicaba. Anais... Piracicaba: FEALQ, p.267-297. London: CRC.
- LOPES, H.O.S. **Suplementação mineral e alimentar de baixo custo para bovinos.** 1998. Brasília, Embrapa Cerrado, 107 p.
- MALAFAIA P., PIMENTEL V.A., FREITAS K.P., COELHO C.D., BRITO M.F. e PEIXOTO P.V. **Desempenho ponderal, aspectos econômicos, nutricionais e clínicos de caprinos submetidos a dois esquemas de suplementação mineral.** 2004. *Pesq. Vet. Bras.* 21(1):15-22.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration.** 1996. New York: Wiley
- MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.; DEMING, S.N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics: a textbook.** 1986. New York: Elsevier.
- MCDOWELL, L. R. **Minerais para ruminantes sob pastejo em regiões tropicais, enfatizando o Brasil.** 1999. Departamento de zootecnia. Centro de Agricultura tropical. Universidade da Florida Gainesville. 3ª edição, 80 p.
- MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K.L.; BÖHLER, H.; MEGLLEN, R.R. **Rapid determination of the chemical composition and density of Pinus radiata by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra.** 1999. *Holzforschung*, Berlin, v.53, p.261-266.
- METROHM, "NIR Spectroscopy. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes" Herisau, Suíça: Metrohm (2013)
- MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. *Vogel Análise Química Quantitativa.* 2002. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 462 p.
- MENDONÇA JÚNIOR, A. F.; BRAGA, A. P. **Minerais: importância de uso na dieta de ruminantes.** 2011. *Agropecuária Científica no Semi-Árido*, v. 06, p. 01-13.
- MILLER, D. D. **Mineral.** 1996. In: FENNEMA, O. R. *Food chemistry*, 3. ed. Marcel Dekker, New York, p. 618-649.

- MIRANDA, E. N.; QUEIROZ, A.C.; LANA, R.P.; MELLO, R.; GESUALDI JÚNIOR, A.; RESENDE, F.D. e ALLEONIET, G.F. **Composição corporal e exigências nutricionais de macrominerais de bovinos Caracu selecionados e Nelore selecionados ou não para peso ao sobreano.** 2006. Revista Brasileira de Zootecnia, 35:3:201-1211 (supl.).
- MORAES, E. H. B. K. **Desempenho e exigências de energia, proteína e minerais de bovinos de corte em pastejo, submetidos a diferentes estratégias de suplementação.** 2006. 151f. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- MOREIRA, N.J.; LIRA, M.A.; SANTOS, M.V.F.; FERREIRA, M.A.; ARAÚJO, G.G.L.; FERREIRA, R.L.C.; SILVA, G.C.; **Caracterização da vegetação de Caatinga e da dieta de novilhos no Sertão de Pernambuco.** 2006. v. 41, n. 11, p. 1643–1651.
- MURRAY, I. **Forage analysis by near infrared spectroscopy.** 1993. In: DAVIES, A., BAKER, R.D., GRANT, S.A., LAIDLAW, A.S. (Eds.), Sward Management Handbook. British Grassland Society, UK, pp. 285–312.
- NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification.** 2002. NIR Publications.
- NORRIS, K.H.; BARNES, R.F.; MOORE, J.E. E SHENK, J.S. **Predicting forage quality by infrared reflectance spectroscopy.** 1976. Journal of Animal Science. 43, 889–897.
- NUNES, P. G. A. **Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada aplicada as Espectrometrias.** 2008. UV-VIS e NIR. Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil.
- OSBORNE, B.G.; FEARN, T. E HINDLE, P.H. **Practical Near Infrared Spectroscopy with applications.** 1993. Em: Food and Beverage Analysis, Longman Scientific and Technical, UK.
- PANTOJA, P.A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica.** 2006. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications.** 2003. Journal of Brazilian Chemical Society, v.14, n.2, 198 – 219.

- PAULINO, M. F. et al. **Soja grão e caroço de algodão em suplementos múltiplos para terminação de bovinos mestiços em pastejo**. 2002. Revista Brasileira de Zootecnia, Viçosa, v.31, Supl., p.484-491, dez.
- PAVIA, D.L.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M. **Introdução à espectroscopia**. 2010. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning.
- PEIXOTO, P. V.; MALAFAIA, P., BARBOSA, J.D. E TOKARNIA, C.H. **Princípios de suplementação mineral em ruminantes**. 2005. Pesquisa Veterinária Brasileira, 25:3:195-200.
- PRADO, D. E. **As Caatingas da Américas do Sul**. 2003. Em: Leal, I.R.; Tabarelli, M.; Da Silva, J.M.C., (Eds.), Ecologia e Conservação da Caatinga. Recife: Editora Universitária da UFPE. p. 3–73.
- PRANCE, G.T. Vegetation. Em: T.C. WHITMORE e G.T. PRANCE (eds.). **Biogeography and Quaternary history in tropical America**. 1987. Pp: 28-45. Oxford Science Publications, Oxford, Reino Unido.
- PRICE, N.C; DWEK, R.A; RATCLIFFE, R.G; WORMALD, M. **Principles and problems in physical chemistry for biochemists**. 2001. 3º ed. Oxford University press.
- RIZZINI, C.T., COIMBRA-FILHO, A. F., Houaiss, A. F. **Ecossistemas brasileiros/ Brazilian ecosystems**. 1988. Enge-Rio Engenharia e Consultoria, S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- RUANO-RAMOS, A., GARCIA-CIUDAD, A., GARCIA-CRIADO, B. **Near infrared spectroscopy prediction of mineral content in botanical fractions from semi-arid grasslands**. 1999. Anim. Feed Sci. Tech. 77, 331–343.
- SACIDO, M.; CAUHÉPÉ, M. **Calidad de los rebrotes postquema en pajonales de Paspalum quadrifarium**. 1998. Em: Reunión del grupo técnico regional del cono sur en mejoramiento y utilización de los recursos forrajeros del area tropical y subtropical, 24., Montevideo. Anais... Montevideo: Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, p. 73-85. (Serie Técnica, 94).
- SAIGA, S., SASAKI, T., NONAKA, K., TAKAHASHI, K. **Prediction of mineral concentration of (*Dactylis glomerata* L.) orchard grass with near infrared reflectance spectroscopy**. 1989. J. Jpn. Grass. Soc. 35, 228–233.
- SANTOS, K. L. L. **Balço de minerais e função renal em caprinos recebendo dietas à base de palma forrageira e diferentes níveis de casca de soja**. 2008. Recife:

- Universidade Federal Rural de Pernambuco, 41 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco.
- SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R. **Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy.** 2004. *Holzforschung*, Berlin, v.58, p.66-73.
- SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; RAYMOND, C.A.; MUNERI, A. **Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy.** 1999. *Canadian Journal of Forest Research*, Ottawa, v.29, p.194-201.
- SHENK, J.S., WORKMAN, J.J. AND WESTERHAUS, M.O., **Application of NIR spectroscopy to agricultural products.** 2008. In: BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. *Handbook of near-infrared analysis*. 3.ed. cap.17, London: New York, p. 347-386.
- SHENK, J.S.; WORKMAN, J. E WESTERHAUS, M.O. **Applications of NIR spectroscopy to agricultural products.** 1992. In: Burns, D.A., Ciurczak, E.W. (Eds.), *Handbook of Near Infrared Analysis*. Marcel Dekker, USA, pp. 383–431.
- SIESLER, H.W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H.M. **Near infrared spectroscopy: principles, instruments, applications.** 2002. New York: Wiley-VCH.
- SILEONI, V.; VAN DEN BERG, F.; MARCONI, O.; PERRETTI, G.; FANTOZZI, P. **Internal and external validation strategies for the evaluation of long-term effects in NIR calibration models.** 2011. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.59, p.1541-1547.
- SILVA, J.M.C.; M. TABARELLI, M.T., FONSECA, L.V. Lins (orgs.). **Biodiversidade da Caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação.** 2004. Ministério do Meio Ambiente, Brasília.
- SILVA, R. G. M. **Suplementação a pasto: disponibilidade e qualidade x níveis de suplementação x desempenho.** 2009. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 38, p. 371–389.
- SILVA, S. 2001. **Suplementação mineral.** Ed Guaíba: Agropecuária, 106 p.
- SILVA, S.; BARUSELLI, M.; SAMPAIO, C. **Os dez mandamentos da suplementação mineral.** 2000. Ed Guaíba: agropecuária, 106 p.
- SMITH, K.F., WILLIS, S.E., FLINN, P.C. **Measurement of the Mg concentration in perennial ryegrass (*Loulium perene*) using near infrared reflectance spectroscopy.** 1991. *Aust. J. Agric. Res.* 42, 1399-1404.

- SPEARS, J. W. Minerals in forages. 1994. Em: FAHEY JUNIOR, G. C.; MOSER, L. E.; MERTENS, D. R.; COLLINS, M. (Ed.). **Forage quality, evaluation and utilization**. Lincoln: Academic, p. 281-317.
- STWART, A.D.; TROTMAN, S.M.; DOOLAN, K.J.; FREDERICKS, P.M. **Spectroscopy measurement of used lubricating oil quality**. 1995. Applied Spectroscopy, Beltimore, v.43, p.55-60.
- TEIXEIRA, J. C. **Nutrição de ruminantes**. 2001. Ed. Lavras: UFLA/FAEPE, 183 p.
- TOKARNIA, C.H.; DÖBEREINER, J. e PEIXOTO P.V. **Deficiências minerais em animais de fazenda, principalmente bovinos**. 2000. Pesquisa Veterinária Brasileira. 20(3):127-138.
- UNDERWOOD, E. **The mineral nutrition of livestock**. 1981. London: Academic Press, p. 15.
- VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 128p.
- VAZQUEZ DE ALDANA, B.R., GARCIA-CRIADO, B., GARCIA-CIUDAD, A., PEREZ CORONA, M.E. **Estimation of mineral content in natural grasslands by near infrared reflectance spectroscopy**. 1995. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 26, 1386–1396.
- WEYER, L.G. **Near-infrared spectroscopy of organic substances**. 1985. Applied Spectroscopy Reviews, 21: 1- 43.
- WILDE, D. **Influence of macro and micro minerals in the peri-parturient period on fertility in dairy cattle**. 2006. Animal Reproduction Science, 96:240-249.
- XIAOBO, Z., JIEWEN, M.J.W., POVEY, M, HOLMES, M. E HAPIN, M. **Variables selection methods in near-infrared spectroscopy**. 2010. Analytica Chimica Acta 667:14–32.
- YONG, S. J.; BO, Z. X.; WEN, Z. J.; HOLMES, M.; LIANG, W. K.; XUE, W.; HONG, C. **Determination of total flavonoids content in fresh Ginkgo biloba leaf with different colors using near infrared spectroscopy**. 2012. Spectrochimica Acta Part, v. 94, p. 271-276, 2012.

## CAPÍTULO II

### UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR PARA PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MACROMINERAIS NA EXTRUSA DE CAPRINOS EM PASTO NATIVO



## USO DA ESPECTROSCOPIA NIR PARA PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MACROMINERAIS NA EXTRUSA DE CAPRINOS EM PASTO NATIVO

**Resumo:** Métodos analíticos tradicionais para determinação do teor de minerais na nutrição de ruminantes são onerosos e a disponibilidade de equipamentos é um ponto crítico para realização das análises. Acredita-se que de forma indireta é possível determinar a composição de minerais em extrusa de animais a pasto, por meio da técnica NIRS mediante a associação com complexos orgânicos-minerais. Objetivou-se avaliar se a espectroscopia do infravermelho próximo é capaz de prever a composição de macrominerais na extrusa de caprinos em pastagens nativas. O banco amostral utilizado foi composto por 42 amostras de extrusa. Para coleta dos espectros de reflectância na região do infravermelho próximo foi utilizado o espectrômetro NIR PERTEN® modelo DA e o espectrômetro NIR FOSS® 5000. Foram aplicados todos os pré-tratamentos e transformações, seguido da seleção do melhor modelo para cada mineral trabalhado, de acordo com os critérios:  $R^2$ , RMSEC, RMSECV e RPD. As combinações de correção para o espalhamento com primeira ou segunda derivada apresentaram melhor desempenho nos modelos. Nos modelos desenvolvidos para Ca, P, Mg e K, com relação ao RPD, foram classificados em Classe A, portanto são modelos capazes de quantificar o analito em questão. Os comprimentos de onda para Ca verificados entre 1400 e 2000 nm foram semelhantes a estudos anteriores, exceto para a região entre 2200 a 2300 nm. Determinados comprimentos de onda utilizados nas equações para Ca, K e Mg são relacionados aos observados para clorofila. O Mg foi determinado entre os comprimentos de onda 1100, 1800-2100 e 2300 nm, onde o comprimento de onda contido entre 1916 e 1960 nm é característico da água, portanto, possivelmente está relacionado ao fato do NIRS estar medindo indiretamente os minerais através de sua associação com moléculas inorgânicas hidratadas e o comprimento de onda próximo a 2350 nm poderia estar relacionado à clorofila. Observou-se que os modelos para determinação de P, Ca e Mg em instrumento NIR Perten e Mg em ambos os equipamentos foram considerados acurados, precisos e confiáveis. Os modelos desenvolvidos a partir do NIR Foss são mais eficientes e robustos, quando comparados aos modelos obtidos a partir do NIR Perten, devido ao NIR Foss possuir uma faixa de absorção ampla, capaz de captar todas as regiões de overtones.

**Palavras-chave:** caatinga, mineral, NIR, nutrição

## USE OF NIR SPECTROSCOPY FOR FORECASTING THE CONCENTRATION OF MACROMINERALS IN THE EXTRUSION OF GOATS IN NATIVE PASTA

**Abstract:** Traditional analytical methods for determining mineral content in ruminant nutrition are costly and the availability of equipment is a critical point for conducting the analyzes. It is believed that, indirectly, it is possible to determine the mineral composition in extruded animals from pasture using the NIRS technique through association with organic-mineral complexes. The objective of this study was to evaluate if the near infrared spectroscopy is able to predict the composition of macrominerals in the extrusion of goats in native pastures. The sample bank used was composed of 42 samples of extrusa. Were used to collect reflectance spectra in the near infrared region, the NIR PERTEN® spectrometer model DA and the NIR FOSS © 5000 spectrometer. All pre-treatments and transformations were applied, followed by the selection of the best model for each worked mineral, according to the following criteria: R<sup>2</sup>, RMSEC, RMSECV and RPD. Correction combinations for the scattering for first or second derivative presented better performance in the models. In the models developed for Ca, P, Mg and K, with respect to RPD, they were classified in Class A, therefore they are models able to quantify the analyte in P, Ca, Mg and K. question. The wavelengths for Ca found between 1400 and 2000 nm were similar to previous studies, except for the region between 2200 and 2300 nm. Certain wavelengths used in the equations for Ca, K and Mg are related to those observed for chlorophyll. Mg was determined between wavelengths 1100, 1800-2100 and 2300 nm, where the wavelength contained between 1916 and 1960 nm is characteristic of water, so it is possibly related to the fact that NIRS is indirectly measuring the minerals through its association with inorganic hydrated molecules and the wavelength near 2350 nm could be related to chlorophyll. The models for determination of P, Ca and Mg in NIR instrument Perten, and Mg in both equipment were considered accurate, accurate and reliable. The models developed from the Foss NIR tend to be more efficient and robust when compared to the models obtained from the Perten NIR, due to the FOSS NIR having a wide absorption band capable of capturing all regions of overtones.

**Key words:** caatinga, mineral, NIR, nutrition.

## 1. INTRODUÇÃO

Os macrominerais estão envolvidos em quase todas as vias metabólicas do organismo animal. Esses possuem funções importantes no desempenho reprodutivo, manutenção do crescimento, metabolismo energético, sistema imune, e outras funções fisiológicas importantes para manutenção da vida e aumento da produtividade animal (Wilde, 2006; Lamb et al., 2008).

Apesar de importantes, vários trabalhos têm relatado a deficiência de um ou mais elementos não disponíveis na dieta de animais sob condição de pastejo, e em quantidades adequadas nos alimentos, não sendo suficiente para a máxima resposta animal, implicando na necessidade de suplementação para compensar essa deficiência (Tokarnia et al., 2000; Peixoto et al., 2005).

Deficiências foram verificadas por Costa (2016) onde, de modo geral, as carências de minerais nas dietas de animais em pasto nativo, apontaram principalmente para fósforo (P), enxofre (S) e sódio (Na), evidenciando a necessidade de suplementação.

Para corrigir estas deficiências é fundamental realizar a análise dos macrominerais da dieta, uma vez que há variações de clima, vegetação, fenologia que interferem na composição. Esta composição, em relação à exigência, vai determinar a composição do suplemento que devem ser adotadas para melhor atender às exigências de minerais dos animais que, quando não supridos, poderão causar diversas alterações metabólicas, diretamente relacionadas ao desempenho produtivo desses animais (Pedreira e Berchielli, 2006).

Embora seja fundamental, a análise de minerais não é feita na rotina de laboratórios e em sistemas de produção de ruminantes pelo fato de ser onerosa, assim como pela baixa disponibilidade equipamentos. No que diz respeito à suplementação mineral, os suplementos são formulados baseados em dados de tabela ou para cobrir 100% das exigências, podendo resultar em desperdícios e/ou desbalanços entre minerais, comprometendo a eficiência e a saúde dos animais (Peixoto et al., 2005)

A tecnologia NIR tem sido utilizada como alternativa aos métodos tradicionais, dentre outras aplicações, para previsão da composição de alimentos, permitindo a obtenção de resultados rápidos, acurados, assegurando a integridade da amostra. Além de otimizar o tempo de análise, é possível se trabalhar com um elevado número e

determinações, simultâneas, diferentes atributos, sem o uso de reagentes, reduzindo custos e resíduos que podem poluir o ambiente (Pasquini, 2003).

Apesar de haver consenso sobre as limitações da tecnologia NIRS para estimar a concentração de elementos minerais em soluções puras, em amostras vegetais, como a extrusa animal, a associação destes em complexos orgânicos-minerais pode permitir o desenvolvimento de modelos de previsão confiáveis, estendendo a aplicação desta tecnologia para determinação de minerais em dietas de ruminantes em pastejo (Givens e Deaville, 1999).

Sabendo da importância dos minerais no organismo animal e a dificuldade para a realização de análises minerais nessa área, objetivou-se avaliar se a espectroscopia do infravermelho próximo é capaz de prever a composição de macrominerais na extrusa de caprinos em pastagens nativas em equipamentos distintos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

As amostras e dados utilizados nessa pesquisa são oriundas do banco de dados da Embrapa Caprinos e Ovinos, coletados em experimento realizado no estado do Rio Grande do Norte por Costa (2016), cujos protocolos de coleta, processamento e análise são descritos a seguir.

### **2.1. Local, procedimento de obtenção e análise das amostras**

O experimento foi conduzido na Estação Experimental de Terras Secas, de propriedade da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), no município de Pedro Avelino na Mesorregião Central Potiguar, coordenadas geográficas 5°17'25.3" de latitude sul e 36°16'30.1" de longitude oeste. Os solos que recobrem essa região são, principalmente, os cambissolos, bruno não cálcico vértico e solonetz solodizado. A vegetação predominante é a Caatinga, sendo esta hipoxerófila ou arbustiva arbórea (IDEMA, 2008).

## 2.2. Caracterização da área

### 2.2.1. Disponibilidade de biomassa

A disponibilidade de forragem (kg MS/ha) expressa uma das características quantitativas da vegetação e, de acordo com a Figura 4, a disponibilidade de biomassa se apresentou de forma flutuante nos diferentes meses durante a execução da pesquisa, de acordo com a precipitação pluvial ocorrente no mesmo período.

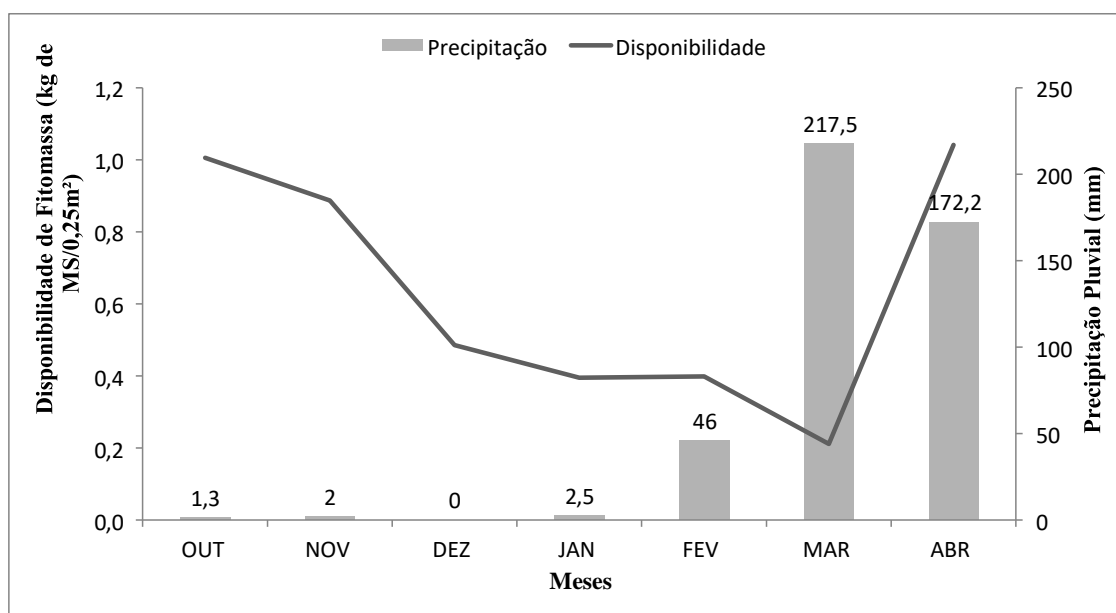


Figura 4 - Disponibilidade de fitomassa da área experimental

Fonte: Guedes, 2016.

### 2.2.2. Espécies predominantes

As principais espécies vegetais presentes na área experimental estão dispostas da Tabela 4, onde observou-se maior presença das espécies *Croton sonderianus* Muell. Arg (marmeleiro), *Mimosa hostilis* Benth (jurema preta), *Borreria verticillata* (cabeça-de-velho), *Aristida adscensionis* L. (capim panasco), *Mesosphaeru suaveolens* (alfazema) e *Caesalpinia pyramidalis* (catingueira). As espécies vegetais *Tribulus terrestris* L. (cabeça de touro) e *Euploca polyphylla* (erva-mijona), obtiveram menores frequências (Guedes, 2016).

Tabela 4 - Distribuição das frequências das espécies registradas na área em estudo

Família	Principais Espécies	Frequência						
		Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr
Euphorbiaceae	<i>Croton sonderianus Muell. Arg</i>	47	43	41	31	33	21	22
Fabaceae Mimosoideae	<i>Mimosa hostilis Benth</i>	33	37	29	21	23	19	33
Rubiaceae	<i>Borreria verticillata</i>	31	26	8	7	5	23	63
Poaceae	<i>Aristida adscensionis L.</i>	31	20	29	20	18	20	21
Lamiaceae	<i>Mesosphaeru suaveolens</i>	17	17	13	4	3	35	39
Fabacea Caesalpinaceae	<i>Caesalpinia pyramidalis</i>	2	36	13	24	21	6	1
Fabaceae Papilionoideae	<i>Sida sp</i>	16	10	5	1	2	8	38
Combretácea	<i>Combretum leprosum</i>	12	17	8	12	14	2	0
Rubiaceae	<i>Richardia grandiflora</i>	10	5	2	1	1	3	25
Fabaceae Mimosoideae	<i>Pityrocarpa</i>	5	1	3	3	6	8	13
Fabaceae Mimosoideae	<i>Prosopis juliflora D. C.</i>	0	1	2	1	1	18	1
Capparaceae	<i>Crataeva tapia</i>	3	2	2	2	2	1	2
Zygophyllaceae	<i>Tribulus terrestris L.</i>	2	1	3	0	2	1	3
Heliotropiaceae	<i>Euploca polyphylla</i>	1	4	1	1	1	1	3

Fonte: Guedes, 2016.

### 2.2.3. Composição da mistura mineral

Além do pasto, os animais foram suplementados com ração concentrada composta de 58% de milho moído, 39% de farelo soja, e 3% de sal mineral (89,93% de MS, 79,50% de NDT na MS 24,73% de PB e) cuja composição está descrita na Tabela 4.

Tabela 5 - Composição de nutrientes da mistura mineral em kg por mistura comercial

<b>Nutrientes</b>	<b>Composição</b>
Vitamina A	90.000,00 U.I.
Vitamina D3	45.333,33 U.I.
Vitamina E	300,00 U.I.
Ca	160,00 g
P	47,33 g
Cl	20,20 g
K	18,80 g
S	13,33 g
Mg	13,33 g
Na	13,21 g
Zn	1.133,33 mg
Manganês	900,00 mg
F (máx.)	473,33 mg
Cu	266,66 mg
Fe	166,66 mg
I	26,66 mg
Co	20,00 mg
Se	10,00 mg
Cr	6,66 mg

Fonte: Costa (2016).

#### 2.2.4. Procedimento de coleta

- **Experimento 1 – Estimativa da contaminação salivar**

Utilizaram-se seis caprinos machos, fistulados no rúmen, da raça Anglo-Nubiana, com peso médio de  $37,10 \pm 7,4$  kg. Os animais foram mantidos no pasto durante sete meses de período experimental, das 8:00 às 16:30, quando então eram recolhidos para as instalações.

As coletas de extrusa foram realizadas mediante técnica de evacuação ruminal conforme procedimentos descritos por Olson (1991). Posteriormente, as amostras de pasto e extrusa foram encaminhadas ao Laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal Rural do Semiárido (LANA-UFERSA) para pré-secagem, e posteriormente encaminhadas ao Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Caprinos e Ovinos para moagem a 1 mm em moinho tipo Ciclone (MA020, Marconi Equipamentos para

Laboratórios Ltda.) para determinação da composição em macrominerais, que foi realizada no Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), por meio das seguintes técnicas: determinação do P por colorimetria pelo método do ácido ascórbico (Braga e Defelipo, 1974); K e Na por fotometria de chama; Ca, Mg por espectrofotometria de absorção atômica; S por turbidimetria.

- **Experimento 2 – Correção da contaminação salivar**

Uma vez que a extrusa apresenta contaminação com saliva, que tem em sua composição vários macrominerais, um segundo ensaio experimental foi conduzido objetivando corrigir essa contaminação, durante três dias, em três épocas do ano - seca, transição seca/chuvosa e chuvosa, para determinar a composição de minerais provenientes da saliva e proceder a correção dos valores da extrusa em cada período do ano, de acordo com a técnica de Mayland e Lesperance (1977).

Utilizou-se para tanto, os mesmos seis caprinos utilizados na coleta de extrusa. Antes de serem oferecidas aos animais, as amostras coletadas na área de 5 há de Caatinga por pastejo simulado, foram subamostradas para determinação da composição de macrominerais, conforme técnicas no item anterior. Para este ensaio os animais foram mantidos em baias individuais, e tiveram seu rúmen evacuado antes de receberem individualmente de 80 a 120g das amostras, individualmente.

Os animais receberam as amostras de pasto nativo com composição de macrominerais conhecida que, após mastigadas e deglutidas, foram coletadas no rúmen após uma hora (extrusa ruminal), e sua composição em minerais foi determinada no Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O período de uma hora estipulado entre a oferta do pasto e a coleta da extrusa, representa o tempo preconizado em ensaios com animais em pasto nativo para coleta de extrusa (Olson, 1991).

Este procedimento foi repetido por três dias em cada época do ano, e a contaminação salivar foi obtida por meio da diferença entre a composição mineral do pasto oferecido e da extrusa e foi utilizada para corrigir a composição daquelas obtidas com os animais em pastejo, de acordo com a época do ano em que foram coletadas (seca, transição seca/chuvosa e chuvosa).



### 2.2.5. Coleta de água e solo

Além destas, foram coletadas amostras de solo e água da área experimental e levadas para a análise de P, Ca, Mg, Na, K, segundo D'onagema et al. (2011). Os resultados das análises de composição mineral estão dispostos na tabela 6.

Tabela 6 -Análise química de solo e água da área experimental

Minerais	Solo (mg/dm <sup>3</sup> )	Água (mg/l)
Ca	2,19	689,3
P	1,5	-
Mg	0,65	96,8
Na	1,8	59,8
K	97	25,2
S	-	88,74

Fonte: Costa, 2016 (Dados não publicados)

### 2.2.6. Coleta de espectros

A coleta dos espectros foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal (LANA) da Embrapa Caprinos e Ovinos, Sobral, Ceará, em 42 amostras de extrusa moídas a 1mm em moinho tipo Ciclone (MA020, Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda.).

Previamente ao processo de escaneamento, as amostras foram colocadas em estufa a 55°C por 3h para estabilizar o teor umidade (Lyons e Stuth, 1992). Em seguida, colocadas em dessecador por 30 minutos para resfriar a temperatura ambiente e analisadas em espectrômetro NIR PERTEN® modelo DA 7250 e espectrômetro NIR FOSS© 5000 (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark).

### 2.2.7. Análises quimiométricas

Para as análises quimiométricas foi utilizado o *software The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc, Oslo, Norway). Foram realizadas as análises multivariadas associadas à aplicação de diferentes pré-processamentos matemáticos nos espectros, aplicados com o objetivo de minimizar o efeito de problemas associados ao espalhamento de luz característico da mensuração por reflectância difusa.

Os espectros foram processados com o uso de pré-tratamentos como o MSC (*multiplicative scatter correction*), SNV (*standard normal variate*), SNV combinado com DT (*De-trending*) ou combinações de correção para o espalhamento com primeira ou segunda derivada, utilizando o método Savitzky-Golay com janela variando de 1 a 10 pontos (Brown et al., 2000).

Para análise da distribuição das amostras quanto a possíveis agrupamentos, após a correção para o espalhamento, foi realizada uma análise exploratória usando a técnica de reconhecimento padrão não supervisionado PCA (*Principal Component Analysis*). As técnicas de análises exploratórias são utilizadas geralmente antes da construção dos modelos de calibração para investigar a distinção ou semelhança entre as amostras usadas para esse fim (Beeb et al., 1998).

#### 2.2.8. Desenvolvimento dos modelos

Os pré-tratamentos foram aplicados para minimizar o efeito de problemas associados ao espalhamento de luz e permitir uma melhor modelagem. Os pré-tratamentos utilizados foram a correção multiplicativa de sinal (*Multiple Scatter Correctio* - MSC), variação normal padrão (SNV), SNV combinado com a remoção de tendência (*De-trending*), derivada de primeira ou segunda ordem Savitzky-Golay (SG) com janela variando de 1 a 10 pontos.

Para o desenvolvimento dos modelos, utilizou-se a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*). O número de fatores do PLS foi determinado pela validação cruzada (*cross-validation*), portanto, as amostras usadas para a validação dos modelos compunham o banco de amostras da calibração (Geladi e Kowalski, 1986).

A escolha dos modelos desenvolvidos foi feita considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da raiz do quadrado médio do erro calibração (RMSEC) e de validação (RMSECV), e relação de desempenho de desvio (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD) dos modelos (Chang et al, 2001; Pasquini, 2003; Landau et al, 2006).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente as amostras de extrusa receberam tratamento com MSC para construção do gráfico de PCA, e de acordo com os limites estabelecidos por Hotelling (Hotelling, 1933), não foram consideradas diferentes significativamente, possibilitando que essas amostras fossem trabalhadas em um único grupo, ainda que oriundas de três períodos distintos durante o ano.

A Figura 5, apresenta os escores do PC-1 (94% da variância explicada) versus PC-2 (4% da variância explicada) com a formação de grupos representando os períodos seco, transição e chuvoso, demonstrando que não é significativo o efeito da época do ano. Portanto os modelos então serão desenvolvidos em conjunto, o que irá torná-los mais robusto.

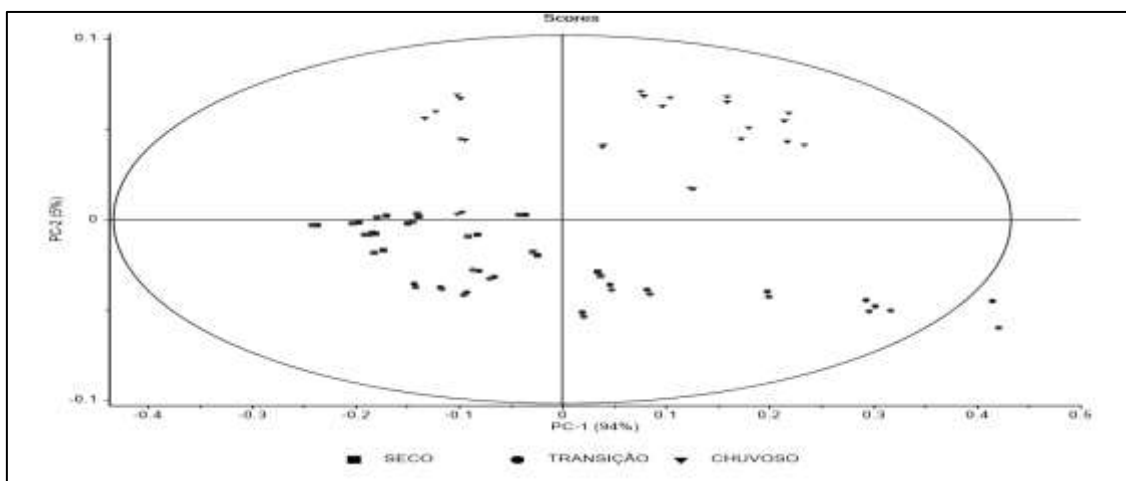


Figura 5 - Gráfico do escores de PC1 (94%) versus PC2 (5%) das amostras de extrusas coletadas em diferentes períodos do ano e limites estabelecidos por Hotelling.

A aplicação do tratamento com MSC nos espectros das amostras demonstra eficiência para a correção do espalhamento de luz (Figura 4).

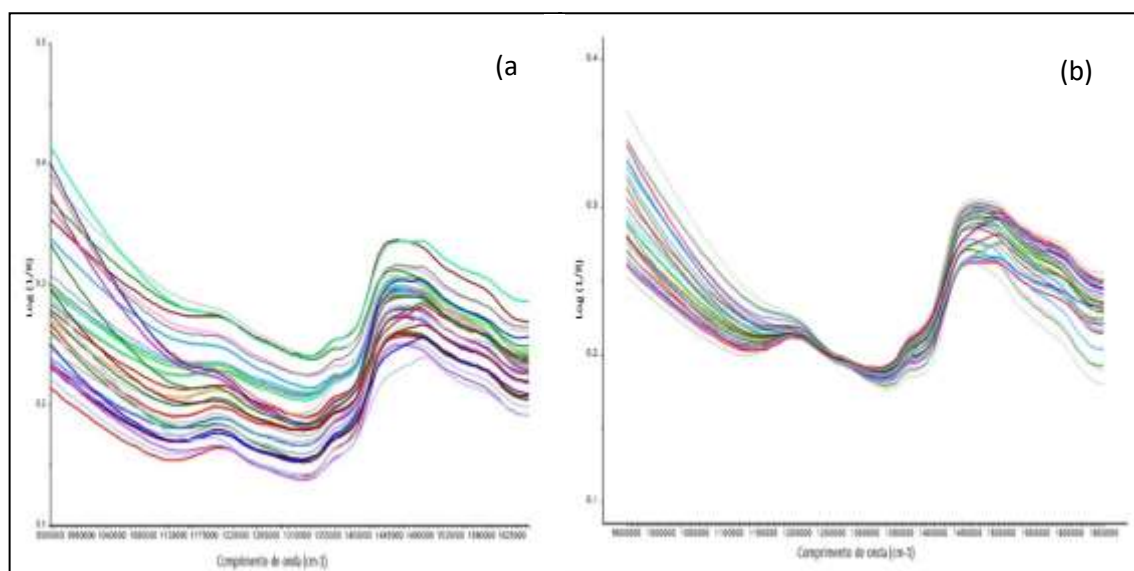


Figura 6 - Espectros de 42 amostras de extrusa sem aplicação de tratamento (a) e com aplicação de tratamento MSC (b) na região de 950 a 1650 nm

A partir desta constatação, os pré-tratamentos foram aplicados e os modelos desenvolvidos e avaliados conforme os critérios:  $R^2$ , RMSEC, RMSECV e RPD (Tabela 7).

Tabela 7 - Tratamentos empregados nos espectros para cada modelo para equipamentos Perten e FOSS

Equipamento	Macromineral	Correção	Transformações
Perten	Ca	SNV	-
	P	SNV	DT
	Na	MSC	-
	K	SNV	DT
	Mg	-	-
	S	MSC	-
FOSS	Ca	-	segunda derivada
	P	-	segunda derivada
	Na	SNV	-
	K	-	segunda derivada
	Mg	-	segunda derivada
	S	-	segunda derivada

As combinações de correção para espalhamento com primeira ou segunda derivada resultaram em melhor desempenho nos modelos (Tabela 7). A complexidade do modelo é determinada pelo número de fatores, portanto, quanto mais fatores o modelo utiliza, a tendência é que mais complexo e instável ele seja.

Mesmo para macrominerais presentes em maior quantidade nas amostras, as absorvâncias podem ser menores devido às baixas concentrações desses elementos no material analisado (Tabela 8), deixando o modelo complexo (Burns e Ciurzak, 2008).

Tabela 8 - Valores médios da concentração de macrominerais nas amostras de extrusa

Mineral*	P	Ca	Mg	K	S	Na
Média	0,10	1,82	0,27	0,97	0,21	0,17
Desvio	0,07	3,31	0,30	0,51	0,02	0,04

\*(dag/kg)

Fonte: Costa (2016)

A concentração de componentes inorgânicos nas plantas forrageiras varia de acordo com a maturidade da cultura, temperatura, pH e composição do solo. A acidez do solo promove intemperização de rochas presentes no solo, liberando  $K^+$ ,  $Mg^+$  e  $Ca^+$ , além de aumentar a solubilidade de carbonatos, sulfatos e fosfatos. Esse aumento da solubilidade de nutrientes eleva suas disponibilidades para as plantas à medida que as concentrações aumentam no solo (Taiz et al, 2017). De acordo com a análise, o solo possuía pH 5,74, considerado ácido de acordo com a escala, o que pode explicar o fato dos minerais citados possuírem maiores médias de concentrações nas amostras, destacando o aumento do desvio para Ca.

Após o desenvolvimento dos modelos, os mesmos foram selecionados para previsão dos parâmetros avaliados nas amostras de extrusa e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos para a composição de macrominerais em equipamentos Perten e FOSS

PERTEN								
MINERAL	Calibração				Validação			
	Fatores	R <sup>2</sup>	RMSEC	BIAS	R <sup>2</sup>	RMSECV	BIAS	Rcal/Rval
P	13	0,93	0,01	0,00	0,61	0,03	0,00	1,53
Ca	6	0,89	0,49	0,00	0,80	0,67	0,02	1,11
S	4	0,51	0,05	0,00	0,37	0,06	0,00	1,38
Mg	3	0,93	0,05	0,00	0,80	0,08	0,00	1,17
K	3	0,66	0,17	0,00	0,61	0,20	0,00	1,09
Na	2	0,23	0,19	0,00	0,13	0,21	0,00	1,76
FOSS								
P	2	0,91	0,02	0,00	0,38	0,03	0,00	2,39
Ca	3	0,96	0,30	0,00	0,89	0,55	-0,01	1,08
S	6	0,65	0,04	0,00	0,22	0,06	0,00	2,95
Mg	4	0,95	0,04	0,00	0,90	0,05	0,00	1,05
K	2	0,76	0,14	0,00	0,60	0,19	0,00	1,27
Na	2	0,24	0,19	0,00	0,13	0,21	0,00	1,91

O modelo para P no NIR Perten, apesar de apresentar alto valor R<sup>2</sup> (0,93), é um modelo complexo devido o número de fatores elevado. Quanto mais fatores o modelo utiliza, a tendência é que mais complexo e instável ele seja. Diferente do modelo desenvolvido em NIR FOSS, embora este esteja com menor número de fatores, baixo R<sup>2</sup> para validação foi baixo (0,38).

O Ca apresentou valores de R<sup>2</sup> satisfatórios e necessitou de menos fatores no desenvolvimento dos modelos. Dentre os macrominerais, o Ca obteve maior valor de RMSEC e RMSECV para ambos equipamentos. Vazquez de Aldana et al., (2008) obteve em sua pesquisa valores de erro médio superiores (0,92) trabalhando com gramíneas e leguminosas. As extrusas coletadas são oriundas de animais a pasto, o que segundo Garcia-Ciudad et al., (1992) as amostras possuem composição botânica complexa, aumentando a complexidade dos modelos.

O modelo para S mostrou-se pouco acurado e preciso, apresentando baixo R<sup>2</sup>. Principalmente para o NIR FOSS, foi verificada uma relação do coeficiente de determinação de calibração e validação igual a 2,95, contudo, para um modelo com adequado desempenho de predição é necessário que essa relação entre os coeficientes se aproxime de 1. Resultados semelhantes foram obtidos Tremblay et al., (2009) e Clark et al., (1989), trabalhando com gramíneas, Halgerson et al., (2004) com feno de alfafa, e por Cozzolino e Moron (2004) com leguminosas. O S em plantas está presente em múltiplas

formas orgânicas e varia sazonalmente ou entre espécies e gêneros. Esse atributo pode levar a calibrações NIRS instáveis e resultados de previsão inconsistentes.

O modelo que obteve melhor desempenho foi desenvolvido para Mg, sendo satisfatório nos dois equipamentos utilizados. Apresentou baixo número de fatores (Perten: 3; FOSS:4), RMSEC (Perten: 0,05; FOSS: 0,05) e RMSECV (Perten: 0,08; FOSS: 0,05) e maiores valores de  $R^2$  na calibração nos dois aparelhos (Perten: 0,80; FOSS: 0,90). O bom resultado para os modelos de Mg pode estar associado a presença clorofila, presente em todos os organismos que realizam fotossíntese, sendo moléculas formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg (Schoefs,2002; Taiz e Zieger, 2004).

O K apresentou um modelo com  $R^2$  inferior aos obtidos por Ruano-Ramos et al., (1996) e Ward et al., (2011), sendo 0,92 e 0,88 respectivamente. Segundo Reeves et al., (1989), isso pode ser o resultado de populações amostrais heterogêneas, dando origem a resultados mais baixos.

Observou-se dentre os modelos um baixo  $R^2$  para Na, provavelmente associado a baixa quantidade do elemento na amostra (Tabela 8). Valores inferiores para Na também foram obtidos por Clark et al., (1987), devido à falta de correlação entre Na e os grupos orgânicos funcionais detectados pelo NIRS, mesmo dentro de uma única espécie vegetal trabalhada. A predição com baixa concentração de Na foi obtido também por Tremblay et al., (2009) e Cozzolino e Moron (2004), e isto foi atribuído, principalmente à sua baixa concentração nas amostras.

Os valores estimados de *bias* para os modelos desenvolvidos foram baixos, concluindo que suas possíveis influencias no modelo e nos parâmetros avaliados podem ser desprezíveis.

Os modelos que apresentaram melhor desempenho foram os desenvolvidos para P, Ca, Mg e K, e dentre estes, os modelos para Ca e Mg foram superiores nos dois equipamentos em relação a  $R^2$  e RPD. Os valores de  $R^2$  para tais modelos foram superiores aos obtidos por Redshaw et al., (1986) e Vazquez de Aldana et al., (2008) em amostras incluindo variedades de gramíneas e leguminosas em equipamentos semelhantes.

De acordo com a classificação de RPD proposta por Chang et al., (2001), os modelos desenvolvidos para P, Ca, Mg foram classificados em Classe A, portanto são modelos capazes de quantificar os analitos em questão, enquanto que os modelos para K se encaixam na classe B (de acordo com  $R^2$ ). Os modelos de S e Na foram classificados

em Classe C, modelos não confiáveis segundo Chang et al., (2001). A classificação foi semelhante em ambos os equipamentos utilizados (Figura 7).

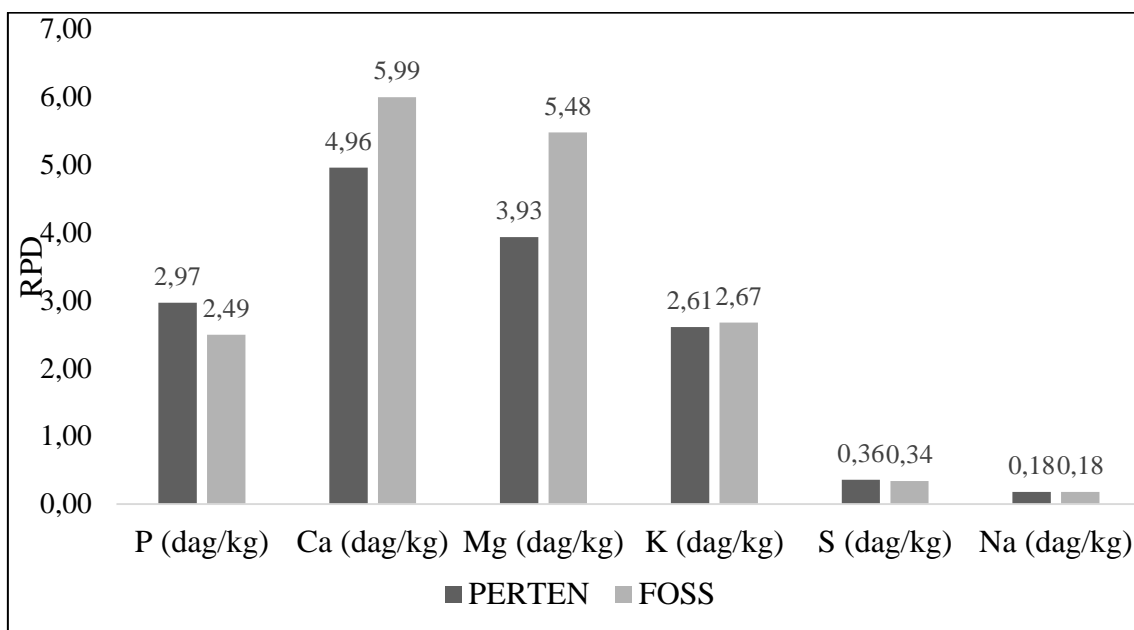


Figura 7 - Relação de desempenho de desvio (Ratio of Performance to Deviation – RPD) dos modelos para macrominerais em aparelho NIR Perten e Foss.

Os comprimentos de onda onde houve absorção dos macrominerais trabalhados e regiões encontradas por autores distintos estão dispostos na Tabela 10, considerando os picos de absorção a cada 100 nm.



Tabela 10 -Bandas de absorção para a previsão das concentrações de macrominerais

Dados da pesquisa em NIR	Comprimento de onda (nm)																
	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500
<b>Dados da pesquisa em NIR Foss</b>																	
Ca						•		•			•	•			•		
P						•		•	•	•	•				•		
S						•		•			•		•	•	•		
Mg				•		•			•	•	•			•	•		
K						•		•			•	•		•			
Na					•	•					•	•	•	•			•
<b>Dados da pesquisa em NIR Perten</b>																	
Ca		•	•			•	•										
P		•	•	•	•	•	•										
S			•		•	•	•	•									
Mg			•		•	•	•										
K			•	•	•	•	•										
Na	•		•	•	•	•		•									
<b>Demais autores</b>																	
Shenk et al., (1979)								1;2;5	1; 2; 5		1; 2; 5		1; 2; 5		1; 2		
Vazquez de Aldana et al., (1995)								2	5	1; 2; 4; 5	4	1; 4; 5; 6	2; 4; 6	1; 2	1; 5; 6	1; 2; 5; 6	4
Ruano-Ramos et al., (1999)			4	1	2	2; 5	5	1; 5	1; 2; 5		1; 4		2; 5	2; 4	2		
González-Martín et al., (2007)					1	1; 2		2		1	1; 2						

1: Cálcio; 2: Fósforo; 3: Enxofre; 4: Magnésio; 5: Potássio; 6: Sódio

Os comprimentos de onda entre 1400 e 2000 nm foram semelhantes entre este e outros estudos publicados para Ca (Shenk et al., 1979; Vazquez de Aldana et al., 1995; Ruano-Ramos et al., 1999; González-Martín et al., 2007), exceto para a região entre 2200 a 2300 nm. Valores de comprimento de onda semelhantes para Ca foram relatados em trabalhos realizados por outros pesquisadores (Shenk et al., 1979; Valdes et al., 1985; Redshaw et al., 1986; Convertini et al., 1991).

Segundo Osborne e Fearn (1986), o aparecimento de comprimentos de onda na área de 1900 nm observado em sua pesquisa, é provavelmente devido à relação entre a água e os componentes químicos, o que pode se aplicar aos dados coletados em NIR FOSS neste trabalho, diferente do Perten, pois essa banda de absorção relacionada a água que está além da faixa espectral que o equipamento é capaz de realizar.

O cálcio é um macromineral que desempenha função bioquímica importante e favorece numerosos processos metabólicos, como a formação da parede celular (Mengel & Kirkby, 2000), o que justifica o fato de que determinados comprimentos de onda utilizados nas equações para Ca podem ser associados à pectina, pois tais moléculas estão ligadas covalentemente com celulose e hemicelulose, e encontram-se ligadas entre si por meio de interações não covalentes com íons de Cálcio (Salisbury e Ross, 1991).

As variações entre os pontos encontrados pelos autores podem estar associadas aos tipos de vegetação utilizadas nos estudos, além de características de solo e clima das regiões.

Comprimentos das equações de K e Mg são relacionados aos observados para clorofila, pois são moléculas formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg. Esse composto é uma estrutura macrocíclica assimétrica totalmente insaturada constituída por quatro anéis de pirrol que se ligam a moléculas de N (Schoefs, 2002) sugerindo que o NIRS é capaz de detectar indiretamente esses minerais por sua associação com moléculas orgânicas (Clark et al., 1987).

O potássio também está envolvido na fotossíntese, na carência de K, verifica-se redução na taxa fotossintética por unidade de área foliar, e também maiores taxas de respiração. A combinação desses fatores pode reduzir as reservas de carboidratos da planta (Pretty, 1982). O potássio atua no metabolismo (ativação da sintetase do amido, sintetase fosfato sacarose e outras enzimas) e transporte de carboidratos (Mengel e Kirkby, 1978; Malavolta, 1980; Marschner, 1995; Malavolta et al., 1997). Segundo Burns e Ciurczak (2008) o amido pode ser observado em regiões de primeiro overtone (1450 nm), segundo overtone (1540, 1930 e 1960 nm) e região de combinação (2100, 2280,

2322, 2330 e 2500 nm), que foram observados também em regiões semelhantes para equações de K abrangendo os dois equipamentos desta pesquisa.

A região entre 1660 e 2300 nm apresentou maior importância para modelagem da concentração de P na pesquisa semelhante aos estudos citados na Tabela 10. Os picos de absorção nessa faixa citada são típicos para leitura de fosfolipídios (De Boever et al., 1994), que são substâncias derivadas de lipídeos que contêm fósforo na sua composição e são importantes constituintes da membrana celular.

Observou-se ainda que houver absorção de P no comprimento de onda de 2250 nm, característico de aminoácidos básicos, provavelmente devido a ligações entre proteína e fósforo (Osborne e Fearn, 1986). Comprimentos de onda semelhantes foram relatados por outros autores (Shenk et al., 1979; Valdes et al., 1985; Clark et al., 1987; Convertini et al., 1991; Vazquez de Aldana et al., 1995).

Maiores coeficientes da equação foram observadas nos comprimentos de onda para S foram 1464, 1630, 1930, 2122-2274, 2314-384 nm para NIR FOSS e 1100-1195, 1305, 1405-1450, 1535, 1650 nm para NIR Perten.

O que possibilita que sejam desenvolvidas equações para S é o fato de que o S possui funções estruturais e metabólicas nas plantas ligadas às formações das proteínas, processo no qual alguns aminoácidos (metionina e cisteína) possuem como constituinte o enxofre. (Vitti et al., 2006; Sfredo, 2008; Marschner, 2012). As membranas celulares também têm o enxofre como constituinte da sua estrutura, nas quais o  $\text{SO}_4^{2-}$  com polissacarídeos fazem parte da estrutura (Prado, 2008).

Observou-se que, os modelos desenvolvidos no equipamento NIR FOSS para Ca, P, S, Mg e K encontraram-se localizados no primeiro *overtone*, segundo *overtone* e região de combinação, exceto pelo Na que está incluso ainda no terceiro *overtone*. Para o NIR Perten, a maioria dos modelos (P, S, Mg e K) estão no primeiro e segundo *overtone*, exceto por Ca e Na que apresentaram sinais de absorção também no terceiro *overtone*, que apresenta intensidades de bandas de absorção mais fracas quando comparada às demais *overtones* (Weyer, 1985; Osborn et al., 1993).

Apesar dos modelos para P e Mg demonstrarem boa acurácia (RMSECV) e precisão  $R^2$ , ainda existem muitos questionamentos sobre a capacidade de analisar minerais por meio da espectroscopia NIR. Entretanto, segundo Shenk et al., (1979), a ferramenta pode ser usada para determinar concentrações minerais devido à associação entre minerais e grupos funcionais orgânicos ou a matriz orgânica. As regiões próximas do infravermelho são de considerável influência nos espectros devido à forte relação entre minerais e outros

constituintes, principalmente com O – H (água) e com combinação C – H (grupos funcionais orgânicos) (Murray, 1986; Garnsworthy et al., 2000).

#### **4. CONCLUSÃO**

Os modelos para previsão de P, Ca e Mg em instrumento NIR Perten e Mg em ambos os equipamentos foram considerados acurados, precisos e confiáveis.

Portanto, é possível determinar minerais usando NIR e os modelos desenvolvidos a partir do NIR Foss são mais eficientes e robustos, quando comparados aos modelos obtidos a partir do NIR Perten, devido ao NIR Foss possuir uma faixa de absorção ampla, capaz de captar todas as regiões de overtones.

## 5. REFERÊNCIAS

- AGRICULTURAL AND FOOD RESEARCH COUNCIL – AFRC. **The Nutrition of Goats**. 1998. CAB International, New York, NY, 116p.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis** — E1655-05, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2012.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. 15.ed. Washington D.C. 1141p, 1990.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M. B., **Chemometrics: A Practical Guide**, Wiley, New York, 1998.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. **Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal**. 1974. Revista Ceres, 21:73-85.
- BRAGA, J.W.B., POPPI, R.J. **Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo**. Quim. Nova. 27:1004:1011, 2004.
- BROWN, C.D.; VEGA-MONTOTO, L. EWENTZELL, P.D. **Derivative preprocessing and optimal corrections for baseline drift in multivariate calibration**. 2000. Applied Spectroscopy, 54(7), 1055–1068.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 2008. 3.ed. Boca Raton: CRC, 808p.
- CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, JR. C.R. 2001. **Near-infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analysis of soil properties**. Soil Science Society of America Journal, v.65, p.480-490.
- CLARK, D.H, CARY, E.E., MAYLAND, H.F. **Analysis of trace elements in forage by near infrared reflectance spectroscopy**. 1989. Agron. J. 81, 91-95.
- CLARK, D.H., H.F. MAYLAND e R.C. LAMB. 1987. **Mineral analysis of forages with near infrared reflectance spectroscopy**. Agron. J. 79:485-490.
- CONVERTINI G G., D. FERRI, F. LANZA, AND A.M. CILARDI. **Determination by N.I.R.S. of P, K, Na, Ca and Mg contents in the plant organs of sugar-beet, wheat, sunflower, and sorghum in continuous cropping and two-year rotation**. 1991. pp. 522-540. IN.: R. Biston and N. Bartiaux-Thill (eds.).

- COSTA, B. M. **Consumo e balanço de minerais em dietas de caprinos no Sertão Do Rio Grande do Norte**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA/Sobral, 2016.
- COZZOLINO, D., AND A. MORON. **Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict trace minerals in legumes**. 2004.. Anim. Feed Sci. Technol. 111:161–173.
- DE BOEVER, J.L., COTTYN, B.G., DE BRABANDER, D.L., VANACKER, D.L., BOUCQUÉ, CH. V. **Prediction of the feeding value of grass silages by chemical parameters, in vitro digestibility and near-infrared reflectance spectroscopy**. 1996. Animal Feed Science Technology 60, 103- I 15.
- DONAGEMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B. de; CALDERANO, S.B.; TEIXEIRA, W.G.; VIANA, J.H.M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p. (Embrapa Solos. Documentos, 132). EMPARN - EMPRESA DDE PESQUISA AGRPECUÁRIA DO RIO GRANDE DO NORTE. Disponível em: < <http://186.250.20.84/monitoramento/monitoramento.php>>. Acesso em: 14/05/2015.
- FERNANDES, A.M.F. **Uso da espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (nirs) para previsão da composição bromatológica de vagens de algaroba e palma forrageira**. 2015. Sobral. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual Vale do Acaraú.
- GARCIA-CIUDAD, A., B. GARCIA-CRIADO, M.E. PEREZ-CORONA, VAZQUEZ DE ALDANA, B.R, e RUANO-RAMOS, A.M. 1992. **Application of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy to chemical analysis of heterogeneous and botanically complex grassland samples**. J. Sci. Food Agric. 63:419-426. Garnsworthy P.C., Wiseman J., Fegeros K. J Agric Sci (Camb) 135:409.
- GARNSWORTHY, P.C., J. W ISEMAN, J.W., FEGEROS, K. **Prediction of chemical, nutritive and agronomic characteristics of wheat by near infrared spectroscopy**. 2000. Journal of Agricultural Science, Cambridge, 135, 409–417. Printed in the United Kingdom, Cambridge University Press.
- GELADI, P., KOWALSKI, B.R., **Partial least regression: a tutorial, Analytica Chimica Acta**, 185:1, 1986.
- GOMES, H. F. B. **Composição corporal e exigências nutricionais de caprinos Saanen machos dos 30 aos 45 kg de peso vivo**. 2011. Tese (Doutorado em Zootecnia). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV) - UNESP / Jaboticabal.

- GONZÁLEZ-MARTÍN, I., HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M., e GONZÁLEZ-CABRERA, J. M. **Use of NIRS technology with a remote reflectance fibre - optic probe for predicting mineral composition (Ca, K, P, Fe, Mn, Na, Zn), protein and moisture in alfalfa.** 2006. Anal Bioanal Chem.
- HALGERSON, J. L., C. C. SHEAFFER, N. P. MARTIN, P. R. PETERSON, AND S. J. WESTON. **Near-infrared reflectance spectroscopy prediction of leaf and mineral concentrations in alfalfa.** 2004. Agron. J. 96:344–351.
- HOTELLING, H.J. Ed. **Psych.**, 24: 417–441, 489–520, 1933.
- IDEMA - INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO NORTE, 2008. **Perfil do seu Município**, PEDRO AVELINO. Disponível em:<<http://adcon.rn.gov.br/ACERVO/idema/DOC/DOC000000000013916.PDF>>.  
Acesso em: 20/04/2015.
- LAMB, G.C.; BROWN, D.R.; LARSON, J.E.; DAHLEN, C.R.; DILORENZO, N.; ARTHINGTON, J.D. E DICOSTANZO. A. **Effect of organic or inorganic trace mineral supplementation on follicular response, ovulation, and embryo production in superovulated Angus heifers.** 2008. Animal Reproduction Science, 106:221-231.
- LANDAU, S.; GLASSER, T.; DVASH, L. 2006. **Monitoring nutrition in small ruminants with the aid of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technology: A review.** Small Ruminant Research, v. 61, p. 1 – 11.
- LYONS, R.K.; STUTH, J.W. **Fecal NIRS equations for predicting diet quality of free-ranging cattle.** Journal of Range Management, 45(3):238-244, 1992.
- MALAVOLTA, E. **Elementos da Nutrição Mineral de Plantas.** 1980. São Paulo: Agronômica Ceres, 251p.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas: princípios e aplicações.** 1987. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 319p.
- MARSCHNER, H. **Mineral Nutrition of Higher Plants.** 1995. San Diego: Academic Press, 888p.
- MARSCHNER, Petra. **Marschner's mineral nutrition of higher plants.** 2012. 3. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier/ Academic Press, 688 p.
- MAYLAND, H.F. E LESPERANCE, A. L. **Mineral composition of rumen fistula samples compared to diet.** 1977. Journal of Range Manage. v. 30; p. 388-390.

- MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principios de nutrición vegetal**. Basel, Switzerland: **International Potash Institute**, 2000. 692p.
- MURRAY, I. **Forage analysis by near infrared spectroscopy**. 1993.. In: DAVIES, A., BAKER, R.D., GRANT, S.A., LAIDLAW, A.S. (Eds.), *Sward Management Handbook*. British Grassland Society, UK, pp. 285–312.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. *Nutrient requirements of small ruminants*. 2007, 362p.
- NOBREGA, G. H. **Composição corporal e exigências nutricionais de caprinos ½ Boer ½ SRD em pastejo no semi-árido**. 2008. Patos: Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2008. 52p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Centro de Saúde e Tecnologia Rural, UFCG.
- OSBORNE, B.G., FEARN, T. **Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis**. 1986. Longman Sci. Technol., Harlow, 200 pp.
- OLSON, K.C. **Diet sample collection by esophageal fistula and rumen evacuation techniques**. *J. Range Manag.*, v.44, n.5, p.515-519, 1991.
- PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications**. 2003. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.14, n.2, 198 – 219.
- PRADO, R. M. **Nutrição de Plantas**. 1. ed. São Paulo: UNESP, 2008. 378 p.
- PRETTY, K.M. **O potássio na qualidade dos produtos agrícolas**. 1982. Em: YAMADA, T.; IGUE, K.; MUZILLI, O.; USHERWOOD, N.R. (Eds.) *Potássio na Agricultura Brasileira*. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato (EUA), p.177-194.
- REDSHAW, E.S., G.W. MATHISON, L.P. MILLIGAN, R.D. WEISENBURGER. 1986. **Near infrared reflectance spectroscopy for predicting forage composition and voluntary consumption and digestibility in cattle and sheep**. *Can. J. Anim. Sci.* 66:103-15.
- RUANO-RAMOS, A., GARCIA-CIUDAD, A., GARCIA-CRIADO, B., 1999. **Near infrared spectroscopy prediction of mineral content in botanical fractions from semi-arid grasslands**. *Anim. Feed Sci. Tech.* 77, 331–343.
- SAIGA, S., T., SASAKI, K., NONAKA, K. TAKAHASHI. 1989. **Prediction of mineral concentrations of (*Dacrylis glomerata* L.) orchard grass with near infrared reflectance spectroscopy**. *J. Japan Grassl. Sci.* 35:228-233.
- SANTOS, G. R. D. A.; BATISTA, Â. M. V.; GUIM, A.; SANTOS, M. V. F. D.; MATOS, D. S. D., SANTORO, K. R. **Composição química e degradabilidade in situ da**



- ração em ovinos em área de Caatinga no sertão de Pernambuco.** 2009. Revista Brasileira de Zootecnia / Brazilian Journal of Animal Science, v. 38, p. 384-391.
- SENGER, C. C. D.; KOZLOSKI, G. V.; SANCHEZ, L. M. B.; MESQUITA, F. R.; ALVES, T. P.; CASTAGNINO, D. S. **Evaluation of autoclave procedures for fiber analysis in forage and concentrate feedstuffs.** 2008. Animal Feed Science and Technology, v.146, p.169-174.
- SFREDO, G. J. **Soja no Brasil: calagem, adubação e nutrição mineral.** 2008. EMBRAPA Soja, Londrina, n. 305. 148 p.
- SHENK, J.S. e WESTERHAUS, M.O. 1985. **Accuracy of NIRS instruments to analyze forage and grain.** Crop Sci. 25:1120-1122.
- SHENK, J.S., M.O. WESTERHAUS, e M.R. HOOVER. 1979. **Analysis of forages by infrared reflectance.** J. Dairy Sci. 62:807-812.
- TAIZ, L., ZEIGER, E., MOLLER, I.M., **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal.** 2017. 6ª ed. Artmed Editora Ltda.
- SCHOEFS B. **Chlorophyll and carotenoid analysis in Food products. Properties of the pigments and methods of analysis.** 2002. Trends in Food Science & Technology, v.13, p.361-371.
- SILVA, B.K.G. **Disponibilidade de biomassa e caracterização da caatinga sob manejo agroecológico.** 2016. Mossoró. 43p. Dissertação (Mestrado em Produção Animal) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA.
- TAIZ, L.; ZIEGLER, E. **Fisiologia vegetal.** 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. p.693. (Trad. SANTARÉM E.R. et al.).
- TREMBLAY, G. F., NIE, Z., BÉLANGER, G., PELLETIER, S., e ALLARD, G. **Predicting timothy mineral concentrations, dietary cation-anion difference, and grass tetany index by near-infrared reflectance spectroscopy.** 2009. Journal of Dairy Science, 92(9), 4499–4506.
- VALDES, E. V., YOUNG, L. G., MCMILLAN, I., e WINCH, J. E. **Analysis of Hay, Haylage and Corn Silage Samples by Near Infrared Reflectance Spectroscopy.** 1985. Canadian Journal of Animal Science.
- VAZQUEZ DE ALDANA, B.R., GARCIA-CRIADO, B., GARCIA-CIUDAD, A., PEREZ CORONA, M.E., 1995. **Estimation of mineral content in natural grasslands by near infrared reflectance spectroscopy.** Comm. Soil Sci. Plant Anal. 26, 1386–1396.

- VITTI, G. C.; LIMA, E.; CICARONE, F. **Cálcio, magnésio e enxofre**. 2006. Em: FERNANDES, M. S. (ed.) *Nutrição mineral de plantas*. Viçosa. p. 300-326.
- WARD, A., NIELSEN, A. L E MØLLE, H. **Rapid Assessment of Mineral Concentration in Meadow Grasses by Near Infrared Reflectance Spectroscopy**. *Sensors* 2011, 11, 4830-4839; doi:10.3390/s110504830
- WEYER, L.G. **Near-infrared spectroscopy of organic substances**. 1985. *Applied Spectroscopy Reviews*, 21: 1- 43.
- WILDE, D. **Influence of macro and micro minerals in the peri-parturient period on fertility in dairy cattle**. 2006. *Animal Reproduction Science*, 96:240-249.
- WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. **Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seed**. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Amsterdam, v.1, n.1, p.25-33, 1993.