

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

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO (NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA
DE VAGENS DE ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA**

ANTONIO MARCOS FERREIRA FERNANDES

SOBRAL – CE

JULHO – 2015

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

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO (NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA
DE VAGENS DE ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA**

ANTONIO MARCOS FERREIRA FERNANDES

SOBRAL – CE

JULHO– 2015

ANTONIO MARCOS FERREIRA FERNANDES

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO (NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA DE
VAGENS DE ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Zootecnia, da Universidade
Estadual Vale do Acaraú, como requisito
parcial para obtenção do Título de Mestre em
Zootecnia.

Área de Concentração: Produção de
Ruminantes

Linha de Pesquisa: Nutrição de Ruminantes

ORIENTADOR:

PROF. DR. MARCO AURÉLIO DELMONDES BOMFIM

COORIENTADOR:

DR. DIEGO BARCELOS GALVANI

SOBRAL – CE
JULHO – 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual Vale do Acaraú

Sistema de Bibliotecas

Fernandes, Antonio Marcos Ferreira

Uso da espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (NIRS) para previsão da composição bromatológica de vagens de algaroba e palma forrageira [recurso eletrônico] / Antonio Marcos Ferreira Fernandes. -- Sobral, 2015.

1 CD-ROM: il. ; 4 ³/₄ pol.

CD-ROM contendo o arquivo no formato pdf do trabalho acadêmico com 105 folhas.

Orientação: Prof. Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim.

Co-Orientação: Prof. Dr. Diego Barcelos Galvani.

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

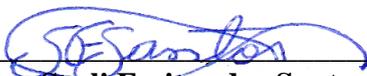
1. Alimento alternativo. 2. Análise de alimentos. 3. Caatinga. 4. NIR. 5. Suplementação. I. Título.

ANTONIO MARCOS FERREIRA FERNANDES

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO
(NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA DE VAGENS DE
ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA

Dissertação defendida e aprovada em: ____ / ____ / ____ pela Comissão
Examinadora:

Dr. Enéas Reis Leite
Universidade Estadual Vale do Acaraú
Departamento de Zootecnia



Dra. Sueli Freitas dos Santos
Doutora em Zootecnia

Dr. Diego Barcelos Galvani
Embrapa Caprinos e Ovinos

Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim
Embrapa Caprinos e Ovinos
Presidente

SOBRAL – CE
JULHO – 2015

*Aos meus pais, **Antonio Fernandes Neto** e **Francisca Ferreira Silva**, pelo exemplo, amor,
confiança e apoio em todos os momentos de minha vida.*

*Às minhas irmãs, **Cristiane** e **Mariny**, pela amizade e carinho.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Sobre todas as coisas, Deus; Tu és meu caminho, luz e força para toda eternidade.

Aos meus pais, Antonio e Francisca, e minhas irmãs, Cristiane e Mariny, pelas orações e compreensão por eu não poder me fazer presente em alguns momentos importantes.

Ao Programa de Pós-graduação em Zootecnia da Universidade Estadual Vale do Acaraú e Embrapa Caprinos e Ovinos pela oportunidade de execução deste trabalho e formação profissional.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, através do Centro Nacional de Pesquisas de Caprinos e Ovinos (CNPQ), pelo apoio financeiro para execução desta pesquisa.

Ao Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim pela orientação e confiança na execução deste trabalho.

Ao Dr. Diego Barcelos Galvani pela amizade, orientação, conhecimentos compartilhados e pelo exemplo de pessoa e profissionalismo.

À Fundação Cearense de apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP, pelo apoio financeiro concedido durante o Mestrado.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Zootecnia pelos conhecimentos repassados, contribuindo para minha formação profissional.

Às coordenadoras do Programa de Pós-graduação em Zootecnia UVA: professora Ângela Vasconcelos, pela confiança e conselhos durante essa jornada; e professora Aline Landim, pela paciência.

À Joyce Sampaio, secretária da Coordenação da Pós-graduação em Zootecnia UVA, pela sua disponibilidade e atenção em todos os momentos.

Aos laboratoristas Liduina Alves (Dona Lidu), uma mãe para todos nós bolsista; Márcio Ponciano, grande amigo que acreditou e torceu sempre por mim; João Ricardo, sempre disponível em ajudar; e demais funcionários, pela colaboração nas atividades em laboratório.

Ao Senhor Carlos Ramalho, funcionário da Embrapa Caprinos e Ovinos, pela valiosa ajuda nas coletas de palma em Tamboril, Ceará.

Aos colegas de mestrado José Lochaidier, Ana Milena, Dalva Azevedo, José Ribeiro e Bruna Menino pelos momentos compartilhados de estudos e amizade.

Aos amigos que levarei para toda a minha vida Sueli Freitas, Carlos Mikael e Juliete Lima, pela amizade/irmandade e colaboração ao decorrer deste trabalho; vocês foram fundamentais para a minha formação como profissional e como pessoa.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Caprinos e Ovinos (LANA): Erlane Martins, Giulianne Lima, Helen Machado, Yanna Helena Lima, Yara Arruda, Valcicleide dos Santos, Hélio Costa, Michel do Vale, Karla da Silva, Zilmara Lima, Fred Silva, Delano de Oliveira e John Clay; pelas valiosas contribuições durante as análises em laboratório e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos agrícolas Sr. Antonio Alberto (Emater PB) e Everaldo Cadena (Emater PB); Edivaldo e Gilson Araújo, ambos da Emater CE e Cáritas Diocesana, pelas contribuições nas coletas de campo.

À empresa Fazendas Reunidas Rio de Contas Ltda. – Riocon, na pessoa Sr. Maurício Pita, pela colaboração com as amostras de vagem de algaroba.

Ao pesquisador do Instituto Agronômico de Pernambuco (IPA) Dr. Djalma Cordeira dos Santos pela valiosa contribuição durante as coletas de palma realizadas em Pernambuco; e aos seus colaboradores.

Aos companheiros e amigos de república, Ítalo Abreu (Doutor), Matheus Gomes, Lucas Mota, Valber Júnior, Danilo Melo, Willo Abreu e Ícaro de Carvalho; pela amizade e companheirismo.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

MEU MAIS SINCERO AGRADECIMENTO!

*“Eu nasci no interior
Nunca neguei a ninguém
A terra que a gente vem
Merece todo amor
Lá sorri e senti dor
Lá eu fui feliz demais
Sempre que olho pra trás
Quero voltar sem ter freio
Quem se esquece de onde veio
Não sabe pra onde vai.”*

Bráulio Bessa

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO GERAL	XV
GENERAL ABSTRACT.....	17
CAPÍTULO I – REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. PALMA FORRAGEIRA	20
3. VAGEM DE ALGAROBA	23
4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS).....	25
4.1. Histórico.....	25
4.2. Princípios Teóricos	26
4.3. Quimiometria.....	28
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
CAPÍTULO II – PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA DE VAGEM DE ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NIRS. .	38
RESUMO	39
ABSTRACT	40
1. INTRODUÇÃO.....	41
2. MATERIAL E MÉTODOS	42
2.1. Local do Experimento.....	42
2.2. Coleta dos espectros NIRS e seleção das amostras	43
2.3. Análises químico-bromatológicas das amostras	47

2.4. Análises quimiométricas dos dados	47
3. REULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1. Espectros NIR, pré-processamento dos espectros e análise exploratória dos dados .	49
3.2. Valores de referência	54
3.3 Modelos de previsão e validação cruzada.....	57
4. CONCLUSÕES	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
7. ANEXOS	71

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1 - Composição químico-bromatológica de diferentes variedades de palma forrageira	22
---	----

Capítulo II

Tabela 2 – Número de amostras de vagem de algaroba e palma forrageira coletadas por estado em 2013 e 2014	43
Tabela 3 – Comparação entre os modelos de equipamentos NIR Perten e FOSS usados nos escaneamentos das amostras deste trabalho	45
Tabela 4 – Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de vagem de algaroba e palma forrageira	55
Tabela 5 – Estatística descritiva da amostra padrão (feno de alfafa)	56
Tabela 6 – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição da vagem de algaroba	60
Tabela 7 – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição da palma forrageira	61

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1 – Espectro eletromagnético	26
--	----

Capítulo II

Figura 2 – Esquema de obtenção dos espectros	27
Figura 3 – Processamento das amostras de vagem de algaroba e palma forrageira para escaneamento em aparelho NIR Perten. Vagens de algaroba: inteiras (a); vagens fracionadas (b) e na célula para escaneamento (c). Palma forrageira: forma de coleta em forma de zig-zag das subamostras 1, 2, 3 e 4 (d) e cladódios na célula de escaneamento (e).....	44
Figura 4 – Fluxograma da obtenção dos dados espectrais das amostras em laboratório (Aparelhos Perten e FOSS) para desenvolvimento dos modelos de calibração.....	46
Figura 5 – Detecção de <i>outliers</i> pela relação X-Y.	48
Figura 6 – Espectros de 279 amostras <i>in natura</i> de vagem de algaroba (a) e de 338 amostras de palma forrageira (b) na região de 950 a 1650 nm.....	49
Figura 7 – Espectros de 279 amostras de vagem de algaroba (a) e 338 amostras de palma forrageira (b) pré-processados usando Multiple Scatter Correction – MSC.....	50
Figura 8 – Gráficos dos escores de PC1 (94%) versus PC2 (4%) das amostras de vagem de algaroba coletadas em diferentes estados: Bahia (BA), Ceará (CE), Paraíba (PB) e Pernambuco (PE). E limites estabelecidos por <i>Hotelling</i> (linha tracejada).....	51
Figura 9 – Gráficos dos escores de PC1 (91%) versus PC2 (7%) das amostras de palma forrageira coletadas em diferentes estados (a): Ceará (CE), Paraíba (PB) e Pernambuco (PE), de quatro variedades (b): Doce ou Miúda – DM, Gigante – GG, Mão-de-moça ou Ipa-Sertânea – MM e Orelha de elefante Mexicana – OE e em dois períodos (c): Chuvoso e Seco. E limites estabelecidos por <i>Hotelling</i> (linha tracejada).....	52
Figura 10 – Seleção das amostras de vagem de algaroba (a) e palma forrageira (b) para desenvolvimento dos modelos de calibração.....	53
Figura 11 – Coeficientes de Regressão do modelo para previsão da matéria seca (MS) de vagem de algaroba <i>in natura</i>	59

Figura 12 – Valores da Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation – RPD*) dos modelos de vagem de algaroba. INP - amostras *in natura* escaneadas em aparelho Perten, SMP - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho Perten e SMF - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho FOSS..... 63

Figura 13 – Valores da Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation – RPD*) dos modelos de palma forrageira. INP - amostras *in natura* escaneadas em aparelho Perten, SMP - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho Perten e SMF - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho FOSS.64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AOAC – *Association of Official Analytical Chemists*

CV – Coeficiente de Variação

DIVMS – Digestibilidade *in vitro* da matéria seca

DM – Palma Forrageira *cv. Doce ou Miúda*

DP – Desvio Padrão

EE – Extrato Etéreo

FDA – Fibra Insolúvel em Detergente Ácido

FDN – Fibra Insolúvel em Detergente Neutro

GG – Palma Forrageira *cv. Gigante*

HEM – Hemicelulose

IPA – Instituto Agrônômico de Pernambuco

INP – Amostras escaneadas *in natura* em aparelho NIR Perten

NIRS – Espectroscopia de Reflectância no Infravermelho Próximo (*Near Infrared Reflectance Spectroscopy*)

MM – Palma Forrageira *cv. Mão de Moça*

MO – Matéria Orgânica

MS – Matéria Seca

MSC – Correção Multiplicativa de Sinal (*Multiple Scatter Correction*)

OE – Palma Forrageira *cv. Orelha de Elefante*

PB – Proteína Bruta

PCA – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

PC – Componente Principal (*Principal Component*)

PLS – Regressão por Mínimos de Quadrados (*Partial Least Squares*)

R² – Coeficiente de Determinação

RMSEC – Erro Médio de Calibração (*root mean square error of calibration*)

RMSECV – Erro médio de Validação (*root mean square error of cross validation*)

RPD – Relação de Desempenho de Desvio dos Modelos (*Ratio of Performance to Deviation*)

SNV – Transformação Padrão de Normal de Variação (*standard normal variate*)

SMP – Amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho NIR Perten

SMF – Amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho NIR FOSS

RESUMO GERAL

Espécies forrageiras adaptadas às condições semiáridas são uma alternativa para reduzir os impactos negativos na cadeia produtiva de ruminantes da região Nordeste brasileira devido à sazonalidade na oferta de forragem, além de reduzir custo com o fornecimento de alimentos concentrados. Dentre as espécies, a vagem de algaroba (*Prosopis juliflora* SW D.C.) e palma forrageira (*Opuntia* e *Nopalea*) ganham destaque por tolerarem o déficit hídrico e produzirem em períodos onde a oferta de forragem está reduzida, além de apresentam bom valor nutricional e serem bem aceitas pelos animais. Porém, devido à variação na sua composição, seu uso na alimentação animal exige o conhecimento profundo da sua composição para a elaboração de dietas balanceadas. No entanto, devido ao custo e tempo para análise, os produtores não fazem uso da prática de análise da composição químico-bromatológica dos alimentos. Por isto, a espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) representa uma importante alternativa aos métodos tradicionais. Objetivou-se com este estudo desenvolver e validar modelos de predição da composição bromatológica de vagem de algaroba e palma forrageira baseados em espectroscopia NIRS, escaneadas em dois modelos de equipamentos e com diferentes processamentos da amostra. Foram coletadas amostras de vagem de algaroba nos estados do Ceará, Bahia, Paraíba e Pernambuco, e amostras de palma forrageira nos estados do Ceará, Paraíba e Pernambuco, frescas (*in natura*) ou pré-secas e moídas. Para obtenção dos espectros utilizaram-se dois equipamentos NIR, Perten DA 7250 e FOSS 5000. Inicialmente os alimentos foram escaneados *in natura* em aparelho do modelo Perten, e, com o auxílio do *software The Unscrambler 10.2* foi selecionado um grupo de amostras para o banco de calibração. As amostras selecionadas foram secas e moídas, e escaneadas novamente em equipamentos Perten e FOSS. Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos por meio de metodologias tradicionalmente aplicadas em laboratório de nutrição animal para matéria seca (MS), matéria mineral (MM), matéria orgânica (MO), proteína bruta (PB), estrato etéreo (EE), fibra solúvel em detergente neutro (FDN), fibra solúvel em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) e digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS). O desempenho dos modelos foi avaliado de acordo com os erros médios de calibração (RMSEC) e validação (RMSECV), coeficiente de determinação (R^2) e da relação de desempenho de desvio dos modelos (RPD). A análise exploratória dos dados, por meio de tratamentos espectrais e análise de componentes principais (PCA), demonstraram que os bancos de dados eram similares entre si, dando segurança de desenvolver os modelos com todas as amostras selecionadas em um único modelo para cada alimento, algaroba e palma. Na avaliação dos resultados de referência, observou-se que a variação dos resultados para cada parâmetro corroboraram com os descritos na literatura. No desempenho dos modelos, aqueles desenvolvidos com pré-processamento da amostra (pré-secagem e moagem) se mostraram mais robustos do que aqueles construídos com amostras *in natura*. O aparelho NIRS Perten apresentou desempenho semelhante ao equipamento FOSS, apesar desse último cobrir uma faixa espectral maior e com intervalos de leituras menores. A técnica NIR, associada ao método de calibração multivariada de regressão por meio de quadrados mínimos (PLS), mostrou-se confiável para prever a composição químico-bromatológica de vagem de algaroba e da palma forrageira.

Palavras-chave: Alimento alternativo, Análise de alimentos, Caatinga, NIRS, suplementação

GENERAL ABSTRACT

Forage species adapted to semi-arid conditions are an alternative to reduce the negative impacts in the feed supply for ruminants in the Brazilian Northeast region, due to seasonality in forage availability, as well as in the reducing of cost by providing concentrated feedstuffs. Among the species, mesquite pods (*Prosopis juliflora* SW DC) and spineless cactus (*Opuntia* and *Nopalea*) are highlighted for tolerating the drought and production in periods where the forage is scarce, and have high nutritional value and also are well accepted by the animals. However, its use in animal diets requires a knowledge about its composition to prepare balanced diets. However, farmers usually do not use feed composition analysis, because their high cost and time-consuming. Thus, the Near Infrared Reflectance Spectroscopy in the (NIRS) is an important alternative to traditional methods. The objective of this study to develop and validate predictive models of the chemical composition of mesquite pods and spineless cactus-based NIRS spectroscopy, scanned in two different spectrometers and sample processing. Mesquite pods samples were collected in the states of Ceará, Bahia, Paraíba and Pernambuco, and samples of forage cactus in the states of Ceará, Paraíba and Pernambuco. In order to obtain the spectra, it was used two NIR equipment: Perten DA 7250 and FOSS 5000. Spectra of samples were initially obtained fresh (as received) using Perten instrument, and with The Unscrambler software 10.2, a group of subsamples was selected to model development, keeping out redundant ones. The selected samples were dried and ground, and scanned again in both Perten and FOSS instruments. The values of the reference analysis were obtained by methods traditionally applied in animal nutrition laboratory to dry matter (DM), mineral matter (MM), organic matter (OM), crude protein (CP), ether extract (EE), soluble neutral detergent fiber (NDF), soluble acid detergent fiber (ADF), hemicellulose (HEM) and in vitro digestibility of dry matter (DIVDM). The performance of the models was evaluated according to the Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC) and cross-validation (RMSECV), coefficient of determination (R^2) and the deviation of Ratio of performance Deviation of the models (RPD). Exploratory data analysis through spectral treatments and principal component analysis (PCA), showed that the databases were similar to each other, and may be treated as a single model for each feed - mesquite pods and cactus. Evaluating the reference results, it was observed that the variation were similar to those reported in the literature. Comparing the preprocessing of samples, the performance of those developed with preprocessing (dried and ground) of the sample were more robust than those built with fresh samples. The NIRS Perten device performance similar to FOSS equipment, although the latter cover a larger spectral range and with lower readings intervals. NIR technology associated with multivariate techniques is reliable to predict the bromatological composition of mesquite pods and cactus.

Keywords: Alternative food, food analysis, Caatinga, NIRS, supplementation

CAPÍTULO I

REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO

O Nordeste brasileiro é a região detentora do maior rebanho de pequenos ruminantes do país, segundo dados do IBGE (2014), a região concentra 91,6% e 57,5% dos efetivos nacionais de caprinos e ovinos, respectivamente. O sistema de produção predominante nessa região é o pastejo direto na vegetação nativa, a Caatinga. Porém, o déficit nutricional, ocasionado pela sazonalidade da produção forrageira no período seco, é considerado o principal fator determinante do nível de produtividade (Araújo, 2003). Na tentativa de manter a produção, os produtores fazem uso de concentrados e de forragens cultivadas como estratégias de suplementação durante esses períodos, que nos últimos anos tem se estendido por mais tempo (Belluzo et al., 2001).

Dentre os principais concentrados, o milho e farelo de soja são os mais tradicionais para essa finalidade. O milho, por exemplo, pode participar em até 70% das formulações dos concentrados comerciais (Silva et al., 2002). No entanto, por essas culturas apresentarem baixas produtividades na região Nordeste e aliada ao fato desses fazerem parte da dieta humana, essa prática onera substancialmente os custos de produção. Da mesma forma, o uso de pastagem cultivada, devido à grande exigência em fertilidade do solo e necessidade de água, torna-se inviável economicamente para alguns produtores.

Esses desafios têm estimulado a busca e o desenvolvimento de técnicas que contornem essa situação, especialmente associando-se o conhecimento do valor nutritivo e as exigências nutricionais de pequenos ruminantes. A utilização de alimentos alternativos, como subprodutos de frutas e espécies forrageiras adaptadas às condições semiáridas, representa esse novo desafio na área de nutrição animal. No que se refere às espécies adaptadas, a vagem de algaroba e palma forrageira veem se destacando como excelentes alternativas de suplementação alimentar para ruminantes no Nordeste devido suas características adaptativas nessa região. Diversos trabalhos já comprovaram a eficiência dessas espécies na alimentação animal, apresentando bom valor nutricional e aceitabilidade pelos animais (Tegegne et al., 2007; Bispo et al., 2007; Oliveira et al., 2010; Cruz, 2013).

Outro desafio encontrado pelos nutricionistas animais é a prática do fornecimento de dietas formuladas de acordo com a exigência de cada fase do ciclo produtivo. Isso porque tradicionalmente os pequenos e médios produtores, geralmente, fornecem dietas ‘balanceadas’ de forma empírica, o que não atende as exigências dos animais ou excedem o fornecimento de nutrientes exigidos pelos mesmos, ambas as práticas levam prejuízos ao produtor. Rihawi et

al. (2010) compararam sistemas de produção que faziam uso de dietas tradicionais e outras balanceadas, eles observaram uma redução de até 20,4% no custo de produção para o sistema que fez uso das dietas balanceadas. Alguns fatores são apontados pelos produtores que dificultam a adoção dessa prática: a) falta de assistência técnica; b) a análise dos alimentos é considerada onerosa por boa parte dos produtores; c) longo tempo para obtenção dos resultados.

Nesse contexto, o uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) vem sendo aplicada com sucesso como uma alternativa às metodologias analíticas de composições bromatológicas tradicionais (Onório et al., 2010). Esta técnica permite a obtenção, de forma não destrutiva da amostra, de informações sobre sua composição física e química, além de pouca ou nenhuma preparação da amostra, nenhum uso de reagente, o que não gera resíduos para o meio ambiente, e um tempo de análise muito curto. Portanto, objetivou-se com essa revisão apresentar o potencial da palma forrageira e da vagem de algaroba na alimentação de ruminantes no Nordeste, e a aplicação da técnica NIRS como uma alternativa aos métodos tradicionais de caracterização da composição química desses alimentos.

2. PALMA FORRAGEIRA

Originalmente cultivada somente no continente Americano, a palma forrageira hoje se encontra distribuída em todo o mundo em decorrência da sua alta variação genética, que se origina da grande diversidade ecológica das áreas de onde são nativas (Nobel, 2001; Silva, 2012). Pertencem à classe *Dicotyledoneae*, ordem *Opuntiales* e família das *cactáceas*; estima-se que existam mais de 178 gêneros e aproximadamente 2.000 espécies conhecidas (Scheinvar, 2001; Valdez, 2003).

Segundo relatos de Lira et al. (2006), a palma forrageira, provavelmente, foi introduzida no Brasil em meados do século XVIII, com o objetivo de produzir o corante carmim e, assim, quebrar o monopólio espanhol. No entanto, em decorrência do surgimento de corantes sintéticos e do mau manejo da cultura, as plantações de palma ficaram abandonadas e, somente na década de 1930, que produtores de ruminantes descobriram o

potencial forrageiro da palma, o que desencadeou o seu cultivo para uso na alimentação de ruminantes no Nordeste. Atualmente é a região mais produtora de palma forrageira do Brasil, tendo uma área estimada em mais de 500 mil hectares (Santos et al., 2010), sendo os estados de Alagoas, Paraíba, Pernambuco e Rio Grande do Norte os mais produtivos (Santos et al., 2006). Outros estados estão intensificando suas produções através de programas estaduais, como no caso do Ceará com o programa 'Hora de Plantar' da Secretaria do Desenvolvimento Agrário (SDA) que distribuiu somente em 2015 mais de 19,5 milhões de raquetes a mais de 2.000 produtores (SDA, 2015).

O seu sucesso deve-se, principalmente, pela excelente adaptação as condições semiáridas do Brasil, tolerando altas temperaturas durante o dia, locais com muita luminosidade, baixo conteúdo de água no solo. Outro fator que destaca a palma como uma boa alternativa alimentar na nutrição animal é sua elevada produção forrageira considerada de baixo custo, quando comparada a outras forrageiras cultivadas (Fonseca et al., 2010). Sales et al. (2013) obtiveram produção de 35 toneladas/ha⁻¹ de matéria seca de palma, colhida aos 710 dias após o plantio, em sequeiro, nas condições edafoclimáticas do Cariri paraibano.

Tradicionalmente, no Nordeste brasileiro, são utilizadas as espécies *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill., cultivares Gigante e Redonda, e *Nopalea cochenillifera* Salm Dyck., cultivares palma-miúda ou palma-doce (Fonseca et al., 2010; Sousa & Sousa Neto, 2012.), as quais possuem pouco ou nenhum espinho. Atualmente outras variedades têm sido geradas ou introduzidas com o objetivo de melhorar a produtividade, o valor nutritivo e, principalmente, a resistência a pragas, como a cochonilha do carmim. As variedades Miúda (IPA – 100004), Orelha de elefante Mexicana (IPA – 200016) e Baiana ou Mão de moça (IPA – Sertânea) foram identificadas como resistentes à essa praga (Santos et al., 2006), por isso seus cultivos foram intensificados nessa região.

Além dessas características adaptativas, sua composição também é um fator que destaca essa espécie. Em geral, apresenta baixos teores de matéria seca ($11,69 \pm 2,25\%$), proteína bruta ($4,81 \pm 4,7\%$), como mostram os resultados de Ferreira et al., 2007. Embora considerada como um volumoso, a palma apresenta baixos teores de carboidratos fibrosos (fibra solúvel em detergente neutro de $26,79 \pm 5,07\%$; e fibra solúvel em detergente ácido de $18,85 \pm 3,17\%$), e elevados teores de carboidratos não fibrosos, características típicas de alimentos energéticos (Fonseca et al., 2010). Os coeficientes de digestibilidade *in vitro* na matéria seca podem sofrer variações de acordo com a cultivar, como Andrade (2001) demonstrou ao relatar valores na ordem de 74,4; 75,0; e 77,4% para as cultivares redonda, gigante e miúda, respectivamente. O seu elevado conteúdo de água, que pode ultrapassar os

90%, é outro fator de grande relevância para sua utilização na alimentação de ruminantes, principalmente pelo fato de estar inserida em um cenário que sofre constantemente com a falta de água.

É importante lembrar que a composição química da palma pode variar em função de fatores como a espécie, idade, época do ano, tratos culturais e variedades. Na tabela 1 é apresentada a composição química da palma forrageira de diferentes variedades.

Tabela 1 - Composição químico-bromatológica de diferentes variedades de palma forrageira

Variedades	MS (%)	PB ¹	FDN ¹	FDA ¹	CHT ¹	CNF ¹	CNE ¹	MM ¹	Fonte
<i>Opuntia</i> (Redonda)	10,4	4,2	--	--	--	--	--	--	Santana et al. (1972)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	9,4	5,6	--	--	--	--	--	--	Santos (1989)
<i>Opuntia</i> (Redonda)	10,9	4,2	--	--	--	--	--	--	Santos (1989)
<i>Nopalea</i> (Miúda)	16,6	2,6	--	--	--	--	--	--	Santos (1989)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	12,6	4,5	26,2	20,1	87,9	70	--	6,6	Andrade (2001)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	8,7	5,1	35,1	23,9	86	50,9	--	8	Magalhães (2002)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	7,6	4,5	27,7	17,9	83,3	55,6	--	10,2	Araújo (2002)
<i>Nopalea</i> (Miúda)	13,1	3,3	16,6	13,7	87,8	71,2	--	7	Araújo (2002)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	10,7	5,1	25,4	21,8	78,6	53,2	--	14,2	Melo (2002)
<i>Opuntia</i> (Gigante)	14,4	6,4	28,1	17,6	77,1	--	50	14,6	Batista et al. (2003)
<i>Nopalea</i> (Miúda)	12	6,2	26,9	16,5	73,1	--	47,4	18,6	Batista et al. (2003)
<i>Opuntia</i> (IPA-20)	13,8	6	28,4	19,4	75,1	--	46,3	17,1	Batista et al. (2003)

¹Valores expressos com base na matéria seca

MS = Matéria seca, PB = Proteína bruta, FDN = Fibra solúvel em detergente neutro, FDA = Fibra em detergente ácido, CHT = Carboidratos totais, CNF = Carboidratos não-fibrosos, CNE = Carboidratos não estruturais, MM = Matéria mineral.

Fonte: Adaptado Ferreira et al. (2007).

No entanto, seu uso indiscriminado na alimentação de ruminantes tem provocado vários problemas, como diarreias, queda no teor de gordura do leite, baixo consumo de matéria seca e perda de peso, principalmente em vacas lactantes (Fonseca et al., 2010). Esses problemas estão relacionados com a baixa efetividade de suas fibras e ao elevado teor de carboidratos não fibrosos, uma vez que ruminantes necessitam de um teor mínimo de fibra. O NRC (2007) recomenda que em dietas para vacas em lactação devam conter, no mínimo, 25% de FDN na dieta total. Assim, recomenda-se que a palma forrageira seja associada ou fornecida com outra fonte de volumoso. Isto reforça ainda mais a importância do conhecimento da composição dos alimentos em um sistema de criação zootecnicamente eficiente.

3. VAGEM DE ALGAROBA

A algaroba (*Prosopis juliflora* SW D.C.), espécie vegetal arbórea que na língua indígena dos Andes quer dizer ‘a árvore’, pertence à família das Fabaceae, subfamília Mimosoideae, do gênero *Prosopis*, do qual são conhecidas mais de 40 espécies, distribuídos em regiões áridas e semiáridas de três continentes: América, África e Ásia. No continente americano estão as maiores concentrações dessa espécie, apresentando somente na América do Sul 70% das espécies do gênero (Ribaski et al., 2009).

Foi introduzida no Brasil no início da década de 1940, no município de Serra Talhada, Pernambuco, com sementes trazidas do Peru (Silva et al., 2002). O principal objetivo de sua vinda para o Brasil, especificamente para região Nordeste, era servir de alimentação para os animais, além de ser utilizada para reflorestamento, produção de madeira, carvão vegetal e apicultura. O manejo incorreto e o pouco conhecimento da ecologia dessa espécie fizeram com que se disseminassem, sem controle, para os demais estados, tanto que se estima que a área ocupada por essa espécie esteja próxima de um milhão de hectares, somente na região Nordeste, passando ser considerada como uma espécie invasora (Oliveira, 2006).

Espécie bem adaptada às condições de regiões áridas e semiáridas, podendo ser encontrada em ambientes inóspitos, como em solos extremamente pobres, por vezes rochosos, algumas também são bastante tolerantes a salinidade (Sudzuki, 1982). Nos períodos de seca da região Nordeste, mantém-se vigorosa e frutifica. Segundo Stein et al. (2005), a algaroba concentra seu valor nutritivo em suas vagens (frutos), constituindo uma fonte rica em carboidratos com valores de energia bruta comparáveis aos do milho, sendo bem aceita por bovinos, caprinos e ovinos. A produção da vagem pode variar de 0,6 a 1,1 milhão de toneladas por ano, sendo que sua produção se concentra inteiramente na região Nordeste, representando uma importante fonte de nutrientes para os animais ruminantes (Silva et al, 2002).

Classificada como um alimento concentrado energético devido ao seu elevado nível de energia, a vagem de algaroba pode ser utilizada em substituição a outros concentrados tradicionais, como o milho, por exemplo (Silva et al. 2002). Quanto à sua composição química, Almeida et al. (2006), avaliando a vagem da algaroba no estado de Pernambuco no período seco, obtiveram valores médios de matéria seca de 52,96% e 17,9% de proteína bruta. Gomes (1987) obteve resultado para extrato etéreo de 4,06%, matéria mineral de 3,75% e

proteína bruta de 12,93%. Os teores de fibra solúvel em detergente neutro e fibra solúvel em detergente ácido foram analisados por Silva et al. (1989), apresentando 14,6% e 20%, respectivamente. Braga et al. (2009), utilizando diferentes tratamentos térmicos (30°C, 60°C, 80°C, 100°C ou 120°C) sobre a vagem de algaroba, verificaram valores médios do coeficiente de digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) e da matéria orgânica (DIVMO) da vagem de algaroba de 74,3% e 73,8%, respectivamente. Estes coeficientes não foram influenciados pelos tratamentos.

A forma de consumo pelos animais pode ocorrer diretamente no pasto, quando as vagens amadurecidas caem no solo, ou quando são fornecidas no cocho trituradas. Outra maneira é o fornecimento em forma de farelo, obtido pela desidratação das vagens, sob temperaturas que variam entre 60 e 80°C, e posterior moagem (Silva et al., 2002). A utilização das vagens em substituição a alimentos concentrados, como o milho e farelo de trigo, foi recomendada por diversos autores (Silva et al., 1982; Ravikala et al., 1995; Rebouças, 2007; Almeida, et al., 2008;), principalmente em períodos de entressafra, quando o custo desses ingredientes sofre alteração.

Porém, o consumo indiscriminado das vagens por bovinos e caprinos, principalmente, pode desenvolver problemas de saúde nos animais, como o ‘mau da cara torta’ (Batista et al., 2006). Embora ainda se conheça pouco sobre essa doença, é possível que alcalóides produzidos por fungos presentes na algaroba, sejam a causa dos distúrbios neurológicos observados nos animais acometidos (Habermehl, 1996). Os sintomas em bovinos foram obtidos experimentalmente por Figueiredo et al. (1996), fornecendo por seis meses dietas que continham 50% e 100% de vagens de algaroba e por Tabosa et al., (2006). Portanto, o conhecimento da composição química para o fornecimento de dietas balanceadas é de igualmente importante para a saúde e para a economia do sistema de produção.

4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

4.1. Histórico

A descoberta feita por Frederick Willian Herschel em 1800 é considerada a de maior importância para o estudo do infravermelho próximo (Burns & Ciurczak, 2008). Herschel executou um experimento simples, usando apenas papelão, prisma e termômetros de bulbo preto; com isso ele mediu a temperatura relacionada às diferentes cores do prisma e observou que, além da luz visível, a temperatura era mais alta, sendo essa região o que hoje se chama de radiação do infravermelho próximo (Naes et al., 2002; Cienfuegos, 2003). Inicialmente, os estudos nessa área foram negligenciados por dificuldades em extrair informações relevantes, uma vez que as bandas de absorção nessa região do espectro são produtos de sobretons e combinações de bandas fundamentais de vibrações (Pasquini, 2003).

No início da década de 1930, Hotelling escreveu um artigo clássico na análise de componentes principais (*Principal Components Analysis – PCA*) e Mahalanobis formulou uma abordagem matemática para apresentar o agrupamento de dados e separação (Burns e Ciurczak, 2008). Com tudo, 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. Segundo Pasquini (2003), foi somente na década de 1980 que trabalhos começaram a ser desenvolvidos. Até então, cerca de 260 artigos haviam sido publicados e, na década seguinte, viu-se um número superior a 1.000.

A modernização dos equipamentos NIRS também contribuiu para a adoção dessa tecnologia. O que antes eram grandes máquinas e exigia uma maior preparação das amostras para leituras, hoje se têm disponíveis no mercado equipamentos menores, mais robustos, portáteis e de fácil manuseio.

4.2. Princípios Teóricos

O termo espectroscopia é bastante conhecido nas áreas de física e química para designar métodos analíticos, em que se estuda a interação de radiações electromagnéticas com as moléculas. A ligação de dois átomos em moléculas envolve diferentes tipos de energia, tais como energia translacional, vibracional e eletrônica. No caso da espectroscopia de infravermelho, esta tem por base os movimentos relativos dos átomos numa molécula, isto é, as suas vibrações (Alcácer, 2007). Assim, a espectroscopia do infravermelho detecta a radiação que é absorvida pelas ligações vibracionais moleculares.

No espectro eletromagnético a região do infravermelho encontra-se entre a região visível e as micro-ondas, subdivididas em três regiões: Infravermelho próximo, médio e distante (Figura 1). A região do infravermelho próximo (NIR), de acordo com a The American Society of Testing and Materials (ASTM), compreende o intervalo entre 780 – 2526 nm do espectro, embora os extremos deste intervalo, muitas vezes, não são utilizados (Williams, 1987; Siesler et al., 2002; Reich, 2005).

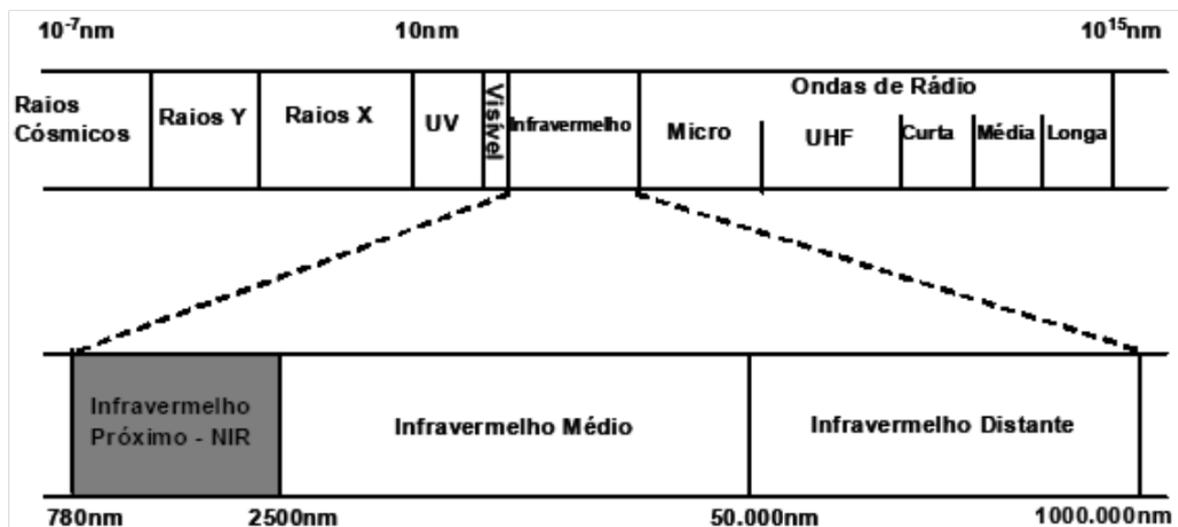


Figura 1 – Espectro eletromagnético

Assim como as demais técnicas espectroscópicas, ela possibilita a determinação de várias propriedades de uma determinada amostra, como identificar um componente ou investigar a sua composição, sem a necessidade de uma separação química ou física dos constituintes. Devido a essa característica, a técnica apresenta baixo consumo de reagentes, pouca manipulação de amostras e alta velocidade de análise, tornando-a vantajosa quando comparada as metodologias tradicionais (Stuth et al., 2003).

A técnica NIRS baseia-se no fato de que as ligações covalentes das substâncias orgânicas absorvem essa energia da radiação do infravermelho, causando alterações vibracionais e rotacionais das moléculas, possibilitando estimar o número e o tipo de ligações das moléculas. 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 simplificado de obtenção dos espectros pelo método de reflectância.

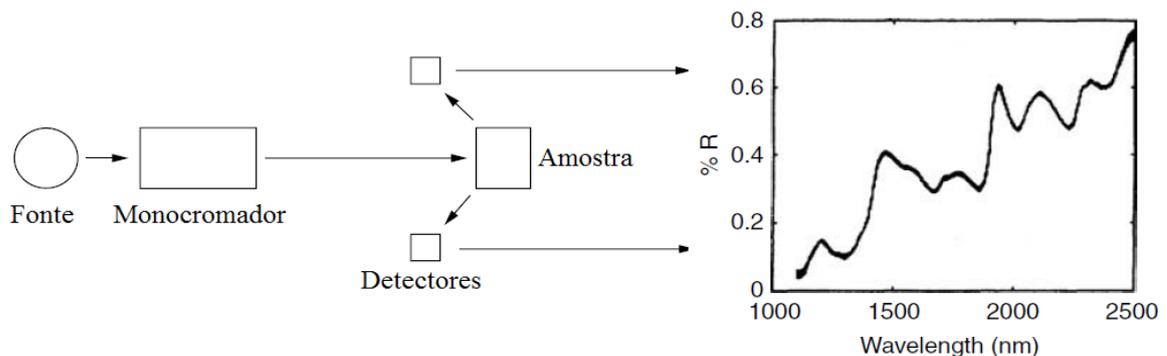


Figura 2 – Esquema de obtenção dos espectros
Fonte: Adaptado Burns & Ciurczak (2007)

Sobretons são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja ν o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de 2ν , 3ν e assim por diante (Araújo, 2007). Bandas de combinações são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam ν_a e ν_b valores de frequência de

modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação ($va + vb$), ($va - vb$), ($va + 2vb$), etc (Araújo, 2007).

As interpretações dos espectros gerados pela espectroscopia são bastante complexas e de difícil correlação entre grupos de átomos presentes numa molécula e a sua composição nas amostras, principalmente pela presença dos sobretons e bandas de combinações, citados anteriormente. Com isso, para o tratamento das informações espectrais é necessária a utilização de ferramentas quimiométricas, as quais utilizam métodos ou técnicas estatísticas para interpretar melhor os dados obtidos (Pereira, 2007; Nunes, 2008).

4.3. Quimiometria

Considerada a área mais recente da química, a quimiometria é a ciência que relaciona medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos e/ou estatísticos, como dados espectrais NIRS (Borin, 2003; Pasquini, 2003; Simões, 2008; Nascimento et al., 2010).

O conceito de quimiometria foi proposto na década de 1970, mas foi em meados dos anos 1980 que essa área ganhou destaque devido aos avanços da informática, como o desenvolvimento de *software*, e automação dos laboratórios (Oliveira, 2008). Atualmente segue com algumas importantes linhas de aplicação: 1 – uso no planejamento e otimização experimental; 2 – reconhecimento de padrões e classificação de dados; 3 – processamento de sinais analíticos; 4 – calibração multivariada e 5 – métodos de inteligência artificial.

O desenvolvimento de técnicas quimiométricas é tido como um dos fortes motivos para o sucesso na área da espectroscopia como ferramenta analítica em aplicações qualitativas na química (Massart et al., 1986). A quimiometria usada para desenvolvimento de modelos NIRS implica na utilização de algoritmos e técnicas de pré-tratamentos matemáticos, para o desenvolvimento de métodos quantitativos e qualitativos, na seleção de amostras para o conjunto de calibração e conjunto de validação, e ainda para identificação de amostras anômalas (*outliers*) (Almeida, 2009).

De acordo com Burns & Ciurczak (2008), as principais técnicas quimiométricas usadas para a elaboração de modelos de calibração são a análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*), regressão linear múltipla (MLR - *Multiple Linear*

Regression), regressão de componentes principais (PCR – *Principal Components Regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Squares*), sendo essa última responsável por um avanço significativo na aplicação da quimiometria.

A calibração em modelos NIRS é definida como uma sequência de operações que estabelecem uma relação entre medidas instrumentais com valores para uma propriedade de interesse correspondente (Martens & Naes, 1996). De acordo com Pimentel & Neto (1996), o processo de calibração é dividido em duas etapas: a primeira é descritiva, a qual usa concentrações conhecidas para construir um modelo que relaciona a grandeza medida, com a concentração da espécie de interesse; e a segunda é a preditiva, a qual usa esse modelo para pressupor concentrações de novas amostras a partir dos sinais analíticos medidos por elas (Pimentel & Neto, 1996).

Já os pré-tratamentos dos dados são aplicados com o objetivo de remover fontes de variações indesejáveis que podem influenciar nos resultados finais, uma vez que os sinais medidos consistem em: sinal verdadeiro + ruído aleatório. Os pré-tratamentos são definidos como técnicas que permitem reduzir, padronizar ou eliminar fatores que causam impactos na leitura espectral, sem causar alterações nas informações espectroscópicas contidas neles (Siesler et al., 2002). Variações inerentes à própria amostra, como temperatura e granulometria, e distorções espectrais causadas pelos equipamentos usados nas leituras das amostras, como ruídos nos detectores, deslocamentos de linha de base e de comprimento de onda, são interferências que podem mascarar propriedades importantes contidas nos espectros e que podem ser corrigidas com o auxílio de um determinado pré-tratamento (Sotelo, 2006).

Os pré-tratamentos de espectros 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 combinação desses. Na 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 centrado em torno de zero, por meio de subtração da média (ajuste aditivo) e divisão pelo desvio de padrão (ajuste multiplicativo) em cada ponto do espectro. Isso o torna semelhante ao método MSC, entretanto a determinação dos ajustes seja 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). A aplicação das 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).

Outra ferramenta quimiométrica aplicada aos dados espectrais é a análise de componentes principais – PCA, técnica de modelagem multivariada de reconhecimento padrão não supervisionada de estrutura de covariância, desenvolvida em 1901 por Karl Pearson (Ferreira, 2008). Normalmente, é utilizada com a finalidade de visualizar a estrutura de dados, encontrar similaridade entre as amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a dimensionalidade dos dados (Souza & Poppi, 2012). Correia & Ferreira (2007) definem PCA como uma manipulação matemática dos dados originais, cujo objetivo é de se obter o máximo de informações relevantes, por meio da combinação linear das variáveis originais, criando-se um novo conjunto de variáveis que apresentam ortogonalidade entre si, denominadas de componentes principais (PCs), organizadas em ordem decrescente de importância: a primeira PC (PC1) descreve a máxima variância dos dados originais, a segunda PC (PC2) descreve a máxima variância que não foi considerada pela PC1, e as próximas PCs descrevem a máxima variância restante.

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* – PLS) é considerada o método de regressão mais utilizado para modelos de construção de calibração multivariada, sendo aplicado com sucesso em diversos trabalhos (Yong et al., 2012). De acordo com Nunes (2008), a modelagem PLS utiliza tanto a informação da matriz de dados X (variáveis independentes - dados espectrais), como da matriz Y (variáveis dependentes - propriedade a serem analisada, concentração), obtendo-se novas variáveis denominadas variáveis latentes, fatores ou componentes (equivalentes as PCs na PCA). A diferença entre este método e o método PCA está na forma como as novas variáveis são encontradas, uma vez que a PCA não tem em conta os dados das concentrações (matriz Y) (Almeida, 2009).

Após o desenvolvimento dos modelos de calibração para uma determinada propriedade, sua acurácia e precisão devem ser testadas por um processo quimiométrico denominado de validação. Esse processo pode ser realizado principalmente de duas formas, a saber: validação externa e validação interna, usualmente por meio de validação cruzada (Martens & Naes, 1996).

Na validação externa, o conjunto amostral utilizado é diferente daquele da calibração, exigindo que em um novo conjunto de amostras sejam realizadas as análises convencionais, assim como para a calibração, aumentando o tempo e custo no procedimento (Sotelo, 2006). No método de validação cruzada, as amostras são as mesmas usadas no teste de calibração. Uma ou mais amostras são removidas da matriz e um modelo é construído sobre as amostras restantes. O processo é repetido até que todas as amostras tenham sido previstas e a raiz da

soma do quadrado dos erros da validação cruzada (*Root mean square erro of cross validation* – RMSECV) é calculada (Brereton, 2000).

Assim, o tipo de validação a ser utilizado, depende da situação de cada trabalho. No caso de trabalhos em que o número de amostras é suficiente para que seja dividida entre o grupo de calibração e validação, a validação externa é mais utilizada. Este é o tipo de trabalho mais vantajoso, pois torna o sistema mais robusto, uma vez que a robustez mede a capacidade do método responder a variações causadas pelo operador, condições ambientais, empacotamento da amostra, alterações instrumentais, temperatura da amostra e o seu tempo de armazenamento, ou seja, um modelo mais robusto é menos sensível a variações irrelevantes e apresenta uma maior estabilidade e aplicabilidade a longo prazo (Almeida, 2009).

O desempenho dos modelos é normalmente determinado pela acurácia e precisão periódicas, na previsão de novas amostras não pertencentes ao modelo, sendo avaliados pelo erro médio de previsão (*Root Mean Squared Error of Prediction* – RMSEP) e coeficiente de determinação (R^2) dos valores previstos e de referência, como recomendado por Williams & Sobering, (1993) e Williams, (2001).

O Desvio Residual de Previsão (*Residual Prediction Deviation* – RPD) também é utilizado para avaliar o desempenho dos modelos desenvolvidos. O RPD é 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). De acordo com Williams & 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: Classe A (RPD > 2,0) – modelos excelentes, com $R^2 > 0,8$; Classe B (RPD de 1,4 a 2,0) – modelos ajustados, com R^2 variando entre 0,5 a 0,8 e Classe C (RPD < 1,4) - modelos não confiáveis, com $R^2 < 0,5$.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCÁCER, L. **Textos de apoio a Química-Física. Determinação da Estrutura Molecular. Métodos Espectroscópios.** AEIST. 2007.
- ALMEIDA, A.C.S.; FERREIRA R.L.C.; SANTOS, M.V.R. et al.. Avaliação Bromatológica de Espécies Arbóreas e Arbustivas de Pastagens em Três Municípios do Estado de Pernambuco. **Acta Sci. Anim. Sci.**, Maringá, v. 28, n. 1, p. 1-9, Jan./March, 2006.
- ALMEIDA, P.J.P.; PEREIRA, M.L.A.; SILVA, T.V.B.S. et al.. Desempenho Econômico de Ovinos Santa Inês Alimentados com Farelo da Vagem de Algaroba (*Prosopis juliflora*). In: Zootec 2008, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROOM.
- ALMEIDA, F. (2009). **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril.** 2009. Tese (Doutorado), Instituto Superior Técnico.
- ANDRADE, D.K.B. **Associação da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) à silagem de sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench.).** 2001. 56p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.
- ARAÚJO, G. G. L. Alternativas Alimentares para Caprinos e Ovinos no Semi-Árido. In: PECNORDESTE-2003, 04, Fortaleza, CE. **Anais...** Fortaleza, 2003. 18p.
- ARAÚJO, A.M., **Monitoramento de Processos em Tempo Real via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo.** 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Tiradentes, Sergipe, Brasil.
- BARBOSA, L.C. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos.** Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BATISTA, A.M.V; GUIM, A.; SOUZA, I.S.; LIRA, K.G.; SANTOS, M.V.F.; DUBEUX JÚNIOR, J.C.B. Efeitos da adição de vagens de algaroba sobre a composição química e a microbiota fúngica de silagens de capim-elefante. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.35, n.1, p.1-6, 2006.
- BELLUZO, C.E.; KANETO, C.N.; FERREIRA, G.M. **Curso de atualização em ovinocultura.** UNESP – Curso de Medicina Veterinária – Campus de Araçatuba – SP, 2001. Disponível em: <<http://www.foa.unesp.br/...e.../ovinos/APOSTILA%20DE%20OVINOS.pdf>>. Acesso em 01 jun. 2015.
- BISPO, S. V.; FERREIRA, M. A.; VÉRAS, A. S. C. et al. Palma forrageira em substituição ao feno de capim-elefante. Efeito sobre consumo, digestibilidade e características de fermentação ruminal em ovinos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, n.6, p.1902-1909, 2007.
- BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no controle de qualidade de Lubrificantes.** 2003. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- BRAGA, A. P.; EZEQUIEL, J. M. B.; BRAGA, Z. C. A. C. et al. Composição química e digestibilidade da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*, (SW) DC) submetidas a diferentes tratamentos térmicos. **Revista Caatinga**, v.22, n.1, p.257- 263, 2009, Mossoró-RN.
- BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical Chemistry, **Analyst**, London, v.125, p.2125-2154, 2000.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.
- CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, Jr. C.R. Near-infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analysis of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.480-490, 2001.
- 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. **Food chemistry**, v.135, p. 268-275, 2012., 2013:1-9.
- CIENFUGOS, F. Análise instrumental: conceitos e avanços da análise no infravermelho. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, v.38, n.413, p.40-46, mar. 2003.
- CORREIA, P.R.M.; FERREIRA, M.M.C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, 2007, v.30, n.2, p. 481-487.
- 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.
- CONZEN, J. P.. **Multivariate Calibration. A Practical Guide for the Method Development in the Analytical Chemistry**. Bruker Optick GmbH. 2nd edition. 2006.
- CRUZ, C. A. C.; **Estudo do Longissimus Lumborum e Biceps Femoris de cordeiros alimentados com diferentes componentes da algaroba**. 2013. 145 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia.
- FERREIRA, M.A.; PESSOA, R.A.S.; BISPO, S.V. et al. Otimização de dietas a base de palma forrageira e outras alternativas de suplementação para regiões semiáridas. Viçosa. **Anais...** Viçosa: SIMCORTE, 2007, p.241-266.
- FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: UFLA, 2008. 662 p.
- Figueiredo L. J. C., Távora J. P. F., Ferreira M. M., Simões S. V. D. & Dantas J. 1996. Estudo clínico e anátomo-patológico da doença “cara torta” em bovinos no Nordeste Brasileiro. **Arq. Esc. Med. Vet. UFBA**, Salvador, 18(1):175-183.
- FONSECA, D.M.; MARTUSCELLO, J.A. **Plantas Forrageiras**. Viçosa: Editora UFV, 2010. v. 1. 537 p.
- GOMES, P. **A Algarobeira**. 2ed.Mossoró: Ministério da Agricultura, 1987. 49p.
- HABERMEHL, G.G. **Plant toxins**. *Toxicon*, v.34, n.2, p.298, 1996.

- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro: IBGE. 2014. Disponível em: < www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2013/defaultt ab_censoagro.shtm. > Acesso em: 10/06/2015.
- LIRA, M.A.; SANTOS, M.V.F.; DUBEUX JÚNIOR, J.C.B. et al. Meio século de pesquisa com a palma forrageira (Opuntia e Nopalea) - Ênfase em manejo. ZOOTEC 2006. **Anais...** In: Recife, Pernambuco. 2006. (CD-ROM).
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: Wiley, 1996.
- MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.; DEMING, S.N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics: a textbook**. New York: Elsevier, 1986.
- NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T.. A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. **NIR Publications**. 2002.
- NASCIMENTO, J.A.; DIONÍSIO, A.G.G.; NASCIMENTO, E.C.L.; FREITAS, S.K.B.; ARAUJO, M.C.U. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia uv-vis e quimiometria. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 351-357, 2010.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. **Nutrient Requirements of Small Ruminants: Sheep, Goats, Cervids, and New World Camelids**. 1.ed. Washington, D.C.: National Academy Press, 2007. 384p.
- NOBEL, P.S. Remarkable agaves and cacti. In: BARBERA, G.; INGLESE, P. (Eds.). 34 Agroecologia, cultivo e usos da palma forrageira. Traduzido por SEBRAE/PB. João Pessoa - PB, 2001. p. 36-48.
- NUNES, P. G. A. **Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada aplicada as Espectrometrias UV-VIS e NIR**. 2008. Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil.
- OLIVEIRA, F. X. **Impactos da invasão da Algaroba – Prosopis juliflora (sw.) DC. – sobre o componente arbustivo-arbóreo da caatinga nas microrregiões do Curimataú e do Seridó nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte**. 2006. 138 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba, Areia.
- OLIVEIRA, I.K. **Aplicação da quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel**. 2008. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- OLIVEIRA, J.P.F.; BARRETO, M.L.J.; LIMA JUNIOR, D.M.; AGUIAR, E.M.; SILVA, T.O. Algarobeira (Prosopis juliflora): uma alternativa para alimentação de ovinos no nordeste brasileiro. **Revista Verde**, v.5, n.2, p.01-04, 2010.
- ONÓRIO, D. F.; SEIXAS, F. A. V.; Uso de FT- NIR para a identificação e quantificação de microrganismos em alimentos. **Uningá review**, n. 03, p.62-70, 2010.
- PAVIA, D.L.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M. **Introdução à espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PASQUINI C., 2003, “Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications”, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, 198 – 219.

- PEREIRA, A.F.C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil.
- PIMENTEL, M.F.; NETO, B.B. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.
- PRICE, N.C; DWEK, R.A; RATCLIFFE, R.G; WORMALD, M. **Principles and problems in physical chemistry for biochemists**. 3º ed. Oxford University press, 2001.
- RAVIKALA, K.; PATEL, A. M.; MURTHY, K. S. et al. Growth efficiency in feedlot lambs on Prosopis Juliflora based diets. **Small Ruminant Research**, v.16, p.227-231, 1995.
- REBOUÇAS, G. M. N. **Farelo de vagem de algaroba (Prosopis juliflora) na alimentação de ovinos Santa Inês**. Itapetinga: UESB, 2007. 44p. (Dissertação – Mestrado em Zootecnia – Produção de Ruminantes).
- REICH, G. (2005). Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, n.57, p. 1109-1143, 2005.
- RIBASKI, J.; DRUMOND, M. A.; OLIVEIRA, V. R.; NASCIMENTO, C. E. S. **Algaroba (Prosopis juliflora): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira**. Comunicado Técnico (Embrapa) Colombro – PR. 2009.
- RIHAWI, S.; IÑIGUEZ, L.; KNAUS, W.F.; ZAKLOUTA, M.; WURZINGER, M.; SOELKNER, J.; LARBI, A.; BOMFIM, M.A.D. Fattening performance of lambs of different Aw assi genotypes, fed under cost-reducing diets and contrasting housing conditions. **Small Ruminant Research**, v.94, n.1-3, p.38-44, 2010.
- SALES, A.T. et al. Crescimento vegetativo de palma forrageira em diferentes densidades de plantio no Curimataú Paraibano. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v.7, n.1, p.19-24, 2013.
- SANTOS, D. C.; FARIAS, I.; LIRA, M. A.; SANTOS, M. V. F.; ARRUDA, G. P.; COELHO, R. S. B.; DIAS, F. M.; MELO, J. N. **Manejo e utilização da palma forrageira (Opuntia e Nopalea) em Pernambuco**. Recife: IPA, 2006. 48p. (IPA. 28 Documentos, 30).
- SANTOS, A.O.A.; BATISTA, ÂNGELA M. V., MUSTAFA, ARIF, AMORIM, G. L., GUIM, A., MORAES, A. C., LUCENA, R. B., ANDRADE, R. Effects of Bermudagrass hay and soybean hulls inclusion on performance of sheep fed cactus-based diets. **Tropical Animal Health and Production**. , v.42, p.487 - 494, 2010.
- Secretária de Desenvolvimento Agrário – DAS**. Disponível em: <<http://www.sda.ce.gov.br/index.php/latest-news/46287-reuniao-em-iguatu-discute-projetos-para-ovinocaprinocultura>>. Acesso em 13 de fevereiro de 2015.
- SHEINVAR, L. Taxonomiadas opuntias utilizadas. BARBERA, Guiseppe; INGLESE, Paolo (Eds.). Agroecologia, cultivos e usos da palma forrageira. Paraíba: SEBRAE/PB, 2001. p.20-27.
- SIESLER, H.W; OZAKI, Y; KAWATA, S; HEISE, H.M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. Wiley-VCH. 2002.

- 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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.1541-1547, 2011.
- SILVA, D. S.; LEITÃO, S. C.; OLIVEIRA FILHO, J.J. Substituição do farelo de trigo (*Triticum vulgare* Komarnitzky) pelo fruto triturado da algarobeira (*Prosopis juliflora* (S. w.) D. C.) In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE ALGAROBA, 1982, Natal. **Anais...** Natal: EMPARN, 1982. p.361-379.
- SILVA, M.D.F., BARBOSA, H.P., ARAÚJO, L.F. Utilização de algaroba (*Prosopis juliflora* (SW) DC) e uréia em rações de caprinos. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 26, 1989, Porto Alegre,. **Anais...**Porto Alegre: SBZ, 1989, p.141.
- SILVA, E. L.; SILVA, J. H. V.; JORDÃO FILHO, J. Valores energéticos e efeitos da inclusão da Farinha Integral de Vagem de Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.) em rações de poedeiras comerciais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.6, p.2255-2264, 2002.
- SILVA, J. A. **Palma forrageira cultivada sob diferentes espaçamentos e adubações química**. 2012. 89p. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia.
- SIMÕES, R. **Potencialidades da Espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier na caracterização de aguardentes víquicas**. 2008. Tese (Doutorado), Universidade de Aveiro.
- SOTELO, F.F. **Aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. 2006. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SOUSA, T.P. & SOUSA NETO, E.P. 2012. Produção de palma forrageira (*Opuntia fícus-indica* Mill. e *Nopalea cochenillifera* Salm-Dyck) como alternativa de alimentação para criações no Semiárido. **Anais...VIII Simpósio Brasileiro de Captação e Manejo de Água de Chuva**, 14- 17 ago., Campina Grande, PB.
- SOUZA, A.M.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, Vol. 35, No 1, 223-229, 2012.
- STEIN, R. B. S.; TOLEDO, L. R. A.; ALMEIDA, F. Q. et al. Uso do farelo de vagem de algaroba (*Prosopis juliflora* (Swartz) D.C.) em dietas para eqüinos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.34, n.4, p.1240-1247, 2005.
- STUTH, J.; JAMA, A.; TOLLESON, D. Direct and indirect means of predicting forage quality trough near infrared reflectance spectroscopy. **Field Crops Research**, v.84, p.45-56, 2003.
- SUDZUKI, F. Aspectos fisiológicos de importância prática no cultivo de *Prosopis* (tradução). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE ALGAROBA, 1, 1982, Natal, **Anais...** Natal: EMPARN, 1982. p.55-89.

- TABOSA, I. M.; RIET-CORREA, F.; BARROS, S. S. et al. Neurohistologic and ultrastructural lesions in cattle experimentally intoxicated with the plant *Prosopis juliflora*. **Veterinary Pathology**, v. 43, p. 695-701, 2006.
- TEGEGNE, F.; KIJORA, C.; PETERS, K. J.; Study on the optimal level of cactus pear (*Opuntia ficus indica*) supplementation to sheep and its contribution as source of water. **Small Ruminant Research**, v. 72, p. 157-164, 2007.
- VALDEZ, C. F. Utilizacion del nopal para forrage en regiones semiaridas. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE CAPRINOS E OVINOS, 2, 2003, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: EMEPA, 2003.
- 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.
- WILLIAMS, P. C. Implementation of near-infrared technology. In: WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. H. (Ed.). Near-infrared technology in the agricultural and food industries. 2. ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2001. p. 145-169.
- WILLIAMS, P.C. Commercial Near-Infrared Reflectance Analysers. In: WILLIAMS, P.C.; NORRIS, K.H. Near-infrared technology in the agricultural and food industries. **Saint Paul: american Association of Cereal Chemistis**, 1987. p.107-142.
- 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. **Spectrochimica Acta Part**, v. 94, p. 271-276, 2012.

CAPÍTULO II

PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA DE VAGEM DE ALGAROBA E PALMA FORRAGEIRA POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NIRS.

RESUMO

Objetivou-se com este estudo desenvolver e validar modelos de previsão da composição bromatológica de vagem de algaroba e palma forrageira baseados em espectroscopia NIRS e mínimos quadrados parciais (PLS), escaneadas em dois modelos de equipamentos NIR e com diferentes processamentos. Foram coletadas amostras de vagem de algaroba nos estados do Ceará, Bahia, Paraíba e Pernambuco, e amostras de palma forrageira nos estados do Ceará, Paraíba e Pernambuco. Para obtenção dos espectros utilizou-se dois equipamentos NIR, o modelo Perten DA 7250 e FOSS 5000. Os alimentos foram escaneados *in natura* em aparelho do modelo Perten. Para tratamento de dados espectrais e desenvolvimento dos modelos utilizou-se o software *The Unscrambler 10.2*. Foi realizada uma subamostragem para obtenção dos valores de referência e os alimentos selecionados foram pré-secos, moídos e reescaneados em equipamentos Perten e FOSS. Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos por meio de metodologias tradicionalmente aplicadas em laboratório de nutrição animal. Os modelos de desempenho dos modelos foram avaliados de acordo com os erros médios de calibração (RMSEC) e validação (RMSECV), e coeficiente de determinação (R^2). A análise exploratória dos dados por meio de tratamentos espectrais e análise de componentes principais (PCA) mostraram que os bancos de dados eram similares. Na avaliação dos resultados de referência, observou-se uma boa variação quanto a composição bromatológica, um fator importante para modelos de calibração. No desempenho dos modelos, aqueles desenvolvidos com pré-processamento da amostra se mostraram mais eficientes daquele construído com amostras *in natura*. E entre os equipamentos, o Perten apresentou desempenho semelhante ao equipamento FOSS, apesar desse último cobrir uma faixa espectral maior e com intervalos de leituras menores.

Palavras-chave: Dieta balanceada, previsão da composição e suplemento

ABSTRACT

The objective of this study to develop and validate predictive models of the chemical composition of mesquite pods and spineless cactus-based NIRS spectroscopy and partial least squares (PLS), scanned in two models of NIR equipment and different processes. mesquite pods samples were collected in the states of Ceará, Bahia, Paraíba and Pernambuco, and samples of forage cactus in the states of Ceará, Paraíba and Pernambuco. To obtain the spectra used two NIR equipment, Perten OF model 7250 and 5000. FOSS Food were scanned in natura device Perten model. For treatment of the spectral data and developing the models used the software 10.2 The Unscrambler. a sub-sampling was performed to obtain the reference values and the selected foods were pre-dried, ground and reescaneados in Perten and FOSS equipment. The values of the reference parameters were obtained by methods traditionally applied in animal nutrition laboratory. performance models of the models were evaluated according to the average calibration errors (RMSEC) and validation (RMSECV) and coefficient of determination (R^2). The exploratory data analysis through spectral treatments and principal component analysis (PCA) showed that the databases were similar. In the evaluation of the reference results, there was a good variation in chemical composition, an important factor for calibration models. In the performance of the models, those developed with pre-processing of the sample were more efficient that built with fresh samples. And among the equipment, Pertem performance similar to FOSS equipment, although the latter cover a larger spectral range and with lower readings intervals.

Keywords: balanced diet, the composition prediction and supplement

1. INTRODUÇÃO

A suplementação alimentar com alimentos concentrados é a principal estratégia dos produtores para minimizar os efeitos negativos causados pela falta de alimentos e sua baixa qualidade durante os períodos de estiagem. Atualmente, com a especialização dos sistemas de produção, muitos produtores fazem uso desses alimentos durante todo o ano, para suprir o aumento das exigências dos animais. De acordo com Costa et al. (2010), mais de 50% dos produtores de caprinos leiteiros na Paraíba, desde menos, até o mais especializados, fazem uso de concentrados durante todo o ano. Porém, a utilização desses alimentos onera a produção devido às flutuações nos preços, principalmente na entressafra, além da falta de balanceamento adequado das dietas dos animais, que é feita de forma empírica.

Algumas espécies forrageiras adaptadas às regiões semiáridas são apontadas como soluções para reduzir o impacto negativo na produção animal em períodos de estiagem (Vieira et al., 2005). Neste sentido, a vagem de algaroba e a palma forrageira ganham destaque. Vários trabalhos têm demonstrado o sucesso de utilização dessas espécies como alimentos alternativos aos suplementos tradicionais (Veras et al., 2002; Araújo et al., 2004; Silva, 2013). A composição desses alimentos pode sofrer alterações em função de fatores inerentes ao próprio alimento, como gênero e espécie, e o tipo de manejo. Dessa forma, a análise de sua composição química se faz necessária para formulação de dietas balanceadas, evitando perdas econômicas. Entretanto, muitos produtores não fazem uso dessa prática, principalmente pelo tempo e custo para realização das análises.

Neste contexto, trabalhos com a espectroscopia na região do infravermelho próximo vêm sendo intensivamente desenvolvidos como uma alternativa às metodologias de rotina em laboratórios de nutrição animal. A evolução da computação e desenvolvimento de *software* para tratamentos de dados multivariados contribuíram para o desenvolvimento da técnica, tornando a tecnologia NIR uma alternativa economicamente viável, rápida e efetiva às metodologias tradicionais para avaliação da composição dos alimentos.

O objetivo deste estudo foi desenvolver e validar modelos de predição da composição bromatológica de vagens de algaroba e de palma forrageira baseados em

espectroscopia NIR e mínimo de quadrados parciais (PLS), em dois diferentes equipamentos NIR.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local do Experimento

As amostras de vagem de algaroba foram coletadas durante um período de 12 meses, entre outubro de 2013 e outubro 2014, em propriedades rurais nos estados do Ceará, Paraíba, Pernambuco e junto à empresa Fazendas Reunidas Rio de Contas Ltda - Riocon®, produtora de rações para alimentação animal localizada no município de Rio de Contas, estado da Bahia. As amostras enviadas por essa empresa eram oriundas de cidades da Bahia e de Pernambuco, e estavam armazenadas em galpões por um período entre 4 e 7 meses. Já as amostras de palma forrageira foram coletadas nos estados do Ceará, Paraíba e Pernambuco em duas épocas distintas, outubro de 2013 (estação seca) e junho de 2014 (estação chuvosa). Quatro variedades de palma foram coletadas: a Orelha de elefante mexicana (OE), Doce ou Miúda (DM), Mão de moça ou Ipa sertânea (MM) e Gigante (GG). Para a realização das análises, todas as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Caprinos e Ovinos, em Sobral, Ceará.

Na Tabela 2 está apresentado o número e origem das amostras de cada alimento coletado. A quantidade total de amostras de cada alimento, foi definida de maneira a contemplar a variabilidade do material coletado, uma vez que, em modelos NIR quanto mais amostras que represente a variabilidade do material analisado, mais robusta será a equação de predição. Já com relação à palma, o número de amostras coletadas por variedade de palma foi definido de acordo com a disponibilidade e a forma de uso pelos produtores em cada estado. No Ceará, na região onde foi escolhida para realização das coletas, apenas a variedade Gigante era cultivada. Na Paraíba e em Pernambuco, variedades resistentes à cochonilha do carmim vêm ganhando destaque entre os produtores desses estados, principalmente a Orelha de elefante Mexicana, por esse motivo essa variedade foi coletada em maior quantidade (161) do que a Mão de moça e a Doce. A variedade Gigante foi encontrada também no estado de Pernambuco, mas em uma área no Instituto Agrônomo de Pernambuco (IPA).

Tabela 2 – Número de amostras de vagem de algaroba e palma forrageira coletadas por estado em 2013 e 2014

Alimento	Estados				Total	
	BA	CE	PB	PE		
Vagem de Algaroba	200	36	32	11	279	
Palma Forrageira	OE	-	-	75	86	161
	DM	-	-	33	18	51
	MM	-	-	40	26	66
	GG	-	50	-	10	60
Total de Palma Forrageira	-	50	148	140	338	

OE – Orelha de elefante mexicana; DM – Miúda ou Doce; MM – Mão de moça ou Ipa Sertânea; GG – Gigante.

2.2. Coleta dos espectros NIRS e seleção das amostras

Para coleta dos espectros das amostras *in natura*, as amostras foram fracionadas em aproximadamente a 1,0 cm, tanto as de vagem de algaroba, quanto as de palma forrageira (Figura 3). Porém, para as amostras de palma forrageira, foi realizada uma subamostragem em forma de zig-zag (Figura 3d), de forma que a subamostra representasse todo o cladódio coletado.

A coleta dos espectros das amostras *in natura* foi realizada em aparelho Perten® DA 7250 NIR, o qual registra uma faixa do infravermelho próximo de 950 a 1650 nm, com intervalo espectral de 5 nm. Esse equipamento faz uso de tecnologia de arranjo de diodos, o que comprova a robustez e a precisão desse equipamento, pois esse tipo de filtro não é sensível a vibrações ou temperatura, o que também possibilita a mobilidade desse equipamento para diversos ambientes dentro ou fora do laboratório.

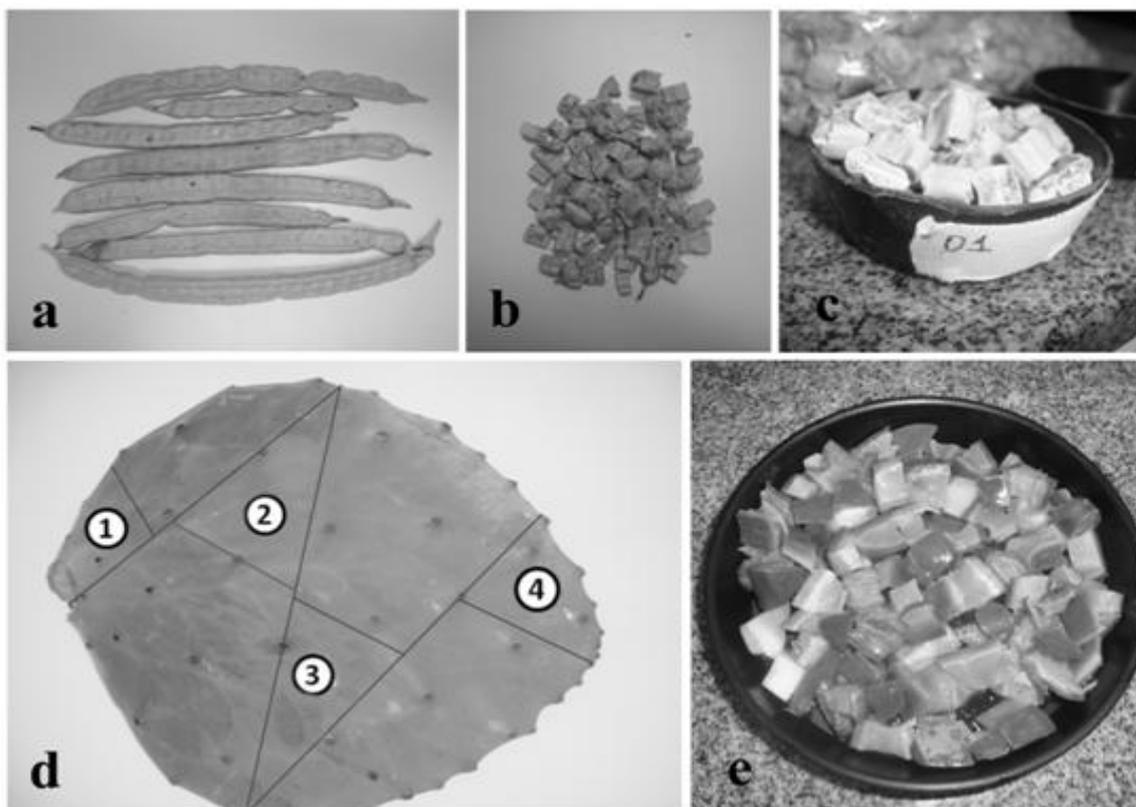


Figura 3 – Processamento das amostras de vagem de algaroba e palma forrageira para escaneamento em aparelho NIR Perten. Vagens de algaroba: inteiras (a); vagens fracionadas (b) e na célula para escaneamento (c). Palma forrageira: forma de coleta em forma de zig-zag das subamostras 1, 2, 3 e 4 (d) e cladódios na célula de escaneamento (e).

Após a coleta dos espectros das amostras *in natura*, foi aplicado um pré-tratamento matemático para correção de espalhamento pela técnica MSC (*Multiple Scatter Correction*). Uma técnica multivariada de reconhecimento padrão não supervisionada, chamada de PCA (*Principal Component Analysis*), também foi aplicada para a análise exploratória das amostras, a fim de observar classes ou categorias para a distribuição do conjunto de amostras.

Após a exploração do banco de dados, por meio de uma ferramenta de seleção do software *The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc, Oslo, Norway), foi selecionado um subconjunto amostral para realização das análises químicas, usadas como referência para construção dos modelos de calibração. A ferramenta “*Evenly Distributed Samples*” seleciona amostras mais distantes no conjunto de dados, e certo número de amostras é marcado para cada componente principal, de acordo com especificação do usuário. Foram selecionadas aproximadamente 50% amostras coletadas em cada banco de dados (vagem de algaroba e palma forrageira).

As amostras selecionadas para compor o conjunto de calibração foram pré-secas em estufa de ventilação forçada a 65°C até que seus pesos se estabilizassem, sendo posteriormente moídas em moinho tipo Wiley provido de peneira de 1,0 mm de diâmetro e armazenadas em recipientes devidamente identificados.

Para obtenção dos espectros das amostras pré-secas e moídas, foram utilizados dois diferentes espectrômetros NIR, Perten® DA 7250 NIR, descrito anteriormente, e FOSS 5000 Nirsystem II utilizando o *software ISIScan*®. FOSS 5000 faz leitura numa faixa de 1100 a 2500 nm na região do infravermelho próximo, com intervalo espectral de 2 nm. Além da padronização do tamanho de partícula da amostra, a sala do laboratório onde foram realizadas as leituras espectrais tinham temperatura e umidade relativa do ar controladas, em torno de 25°C e 55 a 65%, respectivamente. Esse controle de ambiente foi realizado para atender as exigências do aparelho NIR FOSS, o qual é sensível para esses parâmetros. A Tabela 3 demonstra uma comparação entre os modelos de equipamentos NIR utilizados na leitura das amostras.

Tabela 3 – Comparação entre os modelos de equipamentos NIR Perten e FOSS usados nos escaneamentos das amostras deste trabalho

CARACTERÍSTICA	Modelos	
	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.

Antes de serem escaneadas, as amostras foram colocadas em estufa de ventilação forçada a 60°C por três horas para estabilização da umidade. Quando removidas da estufa, foram colocadas em um dessecador por 30 minutos para resfriar até a temperatura ambiente, em seguida colocadas em células e imediatamente escaneadas em cada equipamento NIR para obtenção dos espectros. Os espectros

gerados foram arquivados em microcomputador acoplado ao NIR para uso na geração das equações de predição. Portanto, foram coletados três bancos de dados espectrais para cada alimento: dados espectrais *in natura* coletados apenas no instrumento Perten; dados espectrais das amostras pré-secas e moídas nos dois instrumentos (Perten e FOSS). Na Figura 4 é apresentado o fluxograma da obtenção dos espectros das amostras.

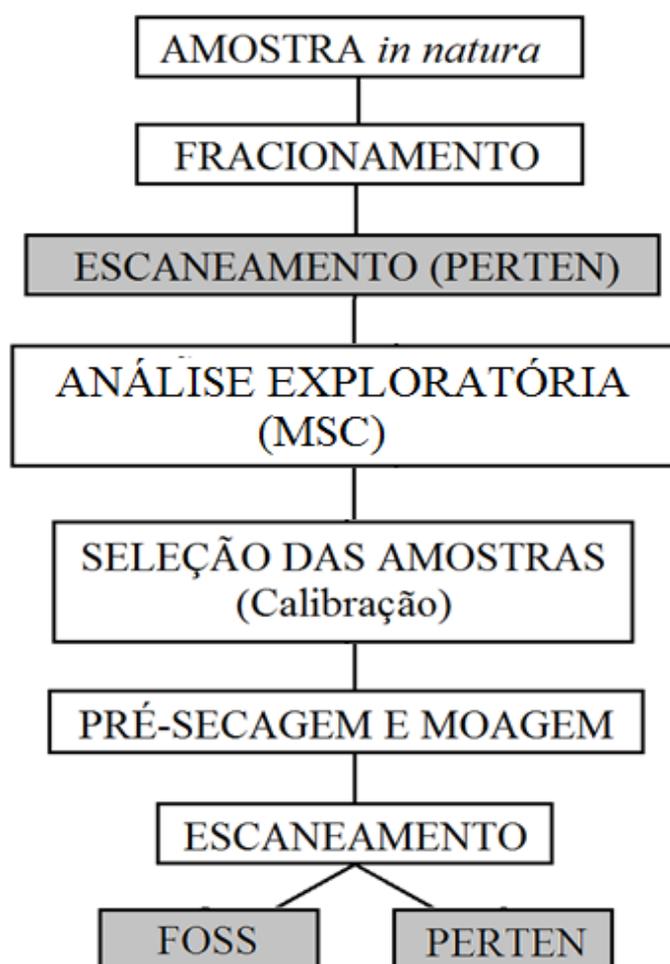


Figura 4 – Fluxograma da obtenção dos dados espectrais das amostras em laboratório (Aparelhos Perten e FOSS) para desenvolvimento dos modelos de calibração.

2.3. Análises químico-bromatológicas das amostras

Os teores de matéria seca (MS), cinzas e, por diferença, os teores de matéria orgânica (MO), foram determinados conforme os procedimentos descritos por AOAC (2010). O teor de nitrogênio total (N) foi determinado em sistema de combustão (Leco FP-628, Leco Corp., St. Joseph, MI, EUA), utilizando-se o fator de correção 6,25 para conversão dos valores de N para proteína bruta (PB). Fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA) foram determinadas segundo descrito por Senger et al., (2008). Hemicelulose (HEM) foi determinada por diferença entre os valores de FDN e FDA. Extrato etéreo (EE) foi determinado em extrator semiautomático ANKOM XT-15 (ANKOM Thechnologic Corp, EUA).

Digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) foi obtida por meio da técnica de duplo estágio descrita por Tilley & Terry (1963), sendo modificada a quantidade de pepsina utilizada na segunda fase para 2,0 g/L, mantendo-se a mesma concentração de pepsina na solução de digestão, assim como foi estabelecido por Tilley & Terry (1963).

Juntamente com as amostras selecionadas para o desenvolvimento dos modelos, foram incluídas amostras padrões de feno de alfafa com valores conhecidos para estimativa do erro das análises.

2.4. Análises quimiométricas dos dados

As análises quimiométricas foram realizadas no *software The Unscrambler®*, versão 10.2 (Camo Inc, Oslo, Norway). Com o objetivo de minimizar os efeitos causados por problemas de linha de base devido a dispersão da luz, os espectros foram pré-processados usando diferentes tratamentos matemáticos e suas combinações: 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 (Brown et al., 2000).

Os modelos multivariados foram desenvolvidos por meio da Regressão por Mínimos Quadrados (PLS - *Partial Least Squares*). O número de fatores PLS foi determinada pela validação cruzada (*cross-validation*) procedimento “*leave-one-out*” (Geladi & Kowalski,

1986). Isso quer dizer que todas as amostras utilizadas para calibração, foram também utilizadas para validação dos modelos.

O desempenho dos modelos desenvolvidos foi avaliado de acordo com o erro médio de calibração (RMSEC), o erro médio da validação cruzada (RMSECV), o coeficiente de determinação (R^2) dos valores previstos e de referência (Williams & Sobering, 1993; Williams, 2001). Altos valores de R^2 e baixos erros médios (calibração e validação) indicam o melhor modelo para predição.

Após a construção dos modelos de PLS, foi realizada a detecção de amostras anômalas, denominadas de *outliers* por meio de procedimentos estatísticos. O gráfico na Figura 5 mostra a relação de regressão ao longo de um determinado componente do modelo PLS, relacionando a projeção das amostras no espaço-X (eixo horizontal) e a projeção das amostras no espaço-Y (eixo vertical). Amostras muito distantes da relação X/Y, são consideradas *outliers*.

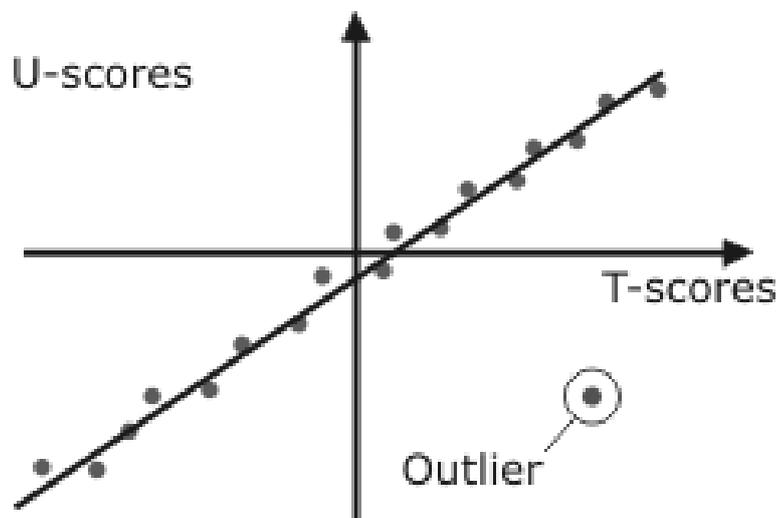


Figura 5 – Detecção de *outliers* pela relação X-Y.

Foi calculado também a relação de desempenho de desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation – RPD*), que representa a divisão entre a referência do desvio padrão de dados e o erro médio de previsão (Williams, 1987). É calculado pela seguinte relação,

$$RPD = Sd/RMSECV$$

Onde RMSECV = erro médio de validação e Sd = desvio padrão da amostra. Os valores obtidos por essa relação foram classificados em três categorias, segundo sugestão de Chang et al. (2001): Classe A (RPD > 2,0) – modelos excelentes, com $R^2 > 0,8$; Classe B (RPD de 1,4 a 2,0) – modelos ajustados, com R^2 variando entre 0,5 a 0,8 e Classe C (RPD < 1,4) - modelos não confiáveis, com $R^2 < 0,5$.

3. REULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectros NIR, pré-processamento dos espectros e análise exploratória dos dados

Na Figura 6 são exibidos os espectros de 279 amostras de vagem de algaroba (a) e 338 amostras de palma forrageira (b), todas escaneadas *in natura*, obtidos numa faixa espectral entre 950 e 1650 nm. Variações sistemáticas em ambos os conjuntos espectrais são observadas, apesar do perfil espectral se manter semelhante.

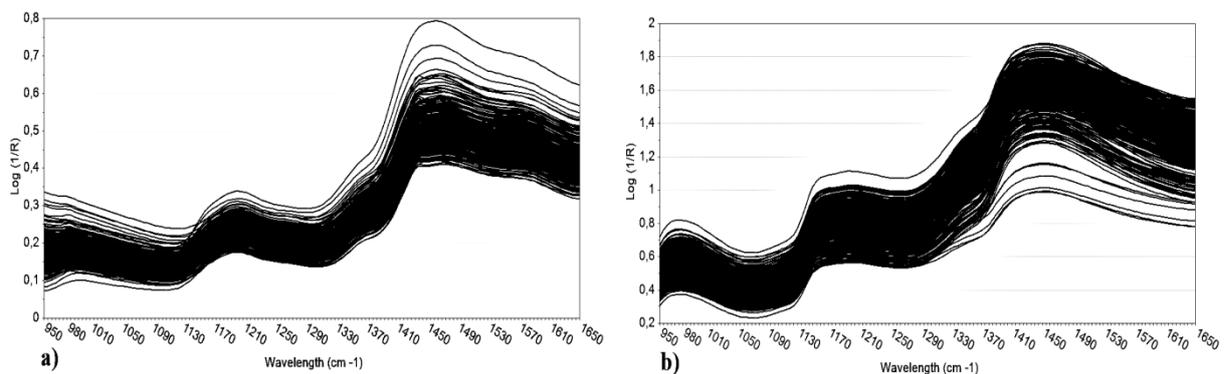


Figura 6 – Espectros de 279 amostras *in natura* de vagem de algaroba (a) e de 338 amostras de palma forrageira (b) na região de 950 a 1650 nm.

A fim de remover ou reduzir os efeitos causados por essas variações sistemáticas ou ainda, por variações aleatórias que não estejam relacionadas com a composição química da amostra, foi empregado a MSC (*Multiple Scatter Correction*). A aplicação dessa ferramenta

possibilita também a identificação de possíveis agrupamentos e com isso a seleção de uma região espectral de maior interesse para construção dos modelos de calibração.

Avaliando-se os espectros pré-tratados com MSC (Figura 7), pode ser observada que a semelhança no perfil espectral entre as amostras se manteve e a ocorrência de sobreposições de algumas, o que pode ser um indício de semelhança na composição química entre elas e da complexidade do sinal obtido. Portanto, a avaliação visual dos espectros pré-tratados não possibilitou a identificação de grupos, assim foi aplicada a técnica de reconhecimento padrão não supervisionado PCA (*Principal Component Analysis*) para melhorar a investigação da distribuição das amostras e revelar possíveis agrupamentos.

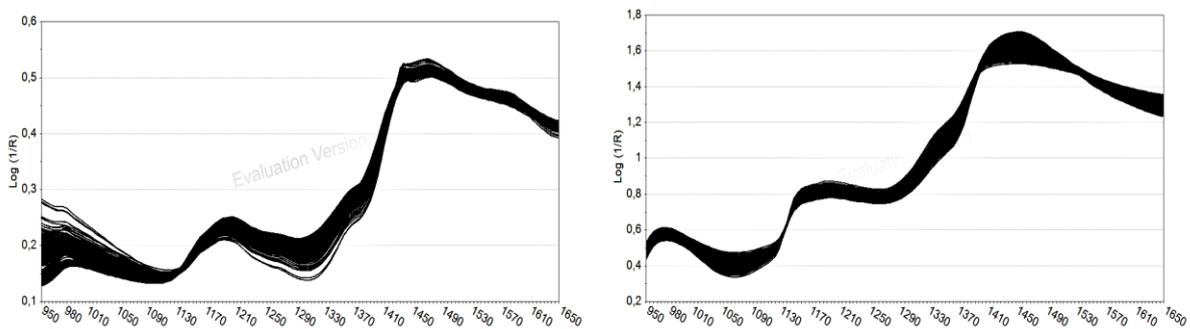


Figura 7 – Espectros de 279 amostras de vagem de algaroba (a) e 338 amostras de palma forrageira (b) pré-processados usando Multiple Scatter Correction – MSC.

A Figura 8 apresenta os escores do PC-1 (94% da variância explicada) *versus* PC-2 (4% da variância explicada) com a formação de grupos distintos de acordo com a origem das amostras de vagem de algaroba. As amostras de origem do estado da Bahia, em sua grande maioria, ficaram separadas das demais de procedência dos estados do Ceará, Paraíba e Pernambuco. No entanto, de acordo com os limites estabelecidos por *Hotelling* (Hotelling, 1933) não foram consideradas significativamente diferentes, possibilitando que essas amostras sejam trabalhadas em um único grupo. É importante lembrar que as amostras da Bahia vieram de galpões de armazenamento em fábricas de rações, que além do próprio efeito do tempo sobre sua composição, podem receber algum tipo de tratamento para evitar ataques de pragas, e isso pode ser um fator que altere algum componente desse alimento que foi sensível à leitura.

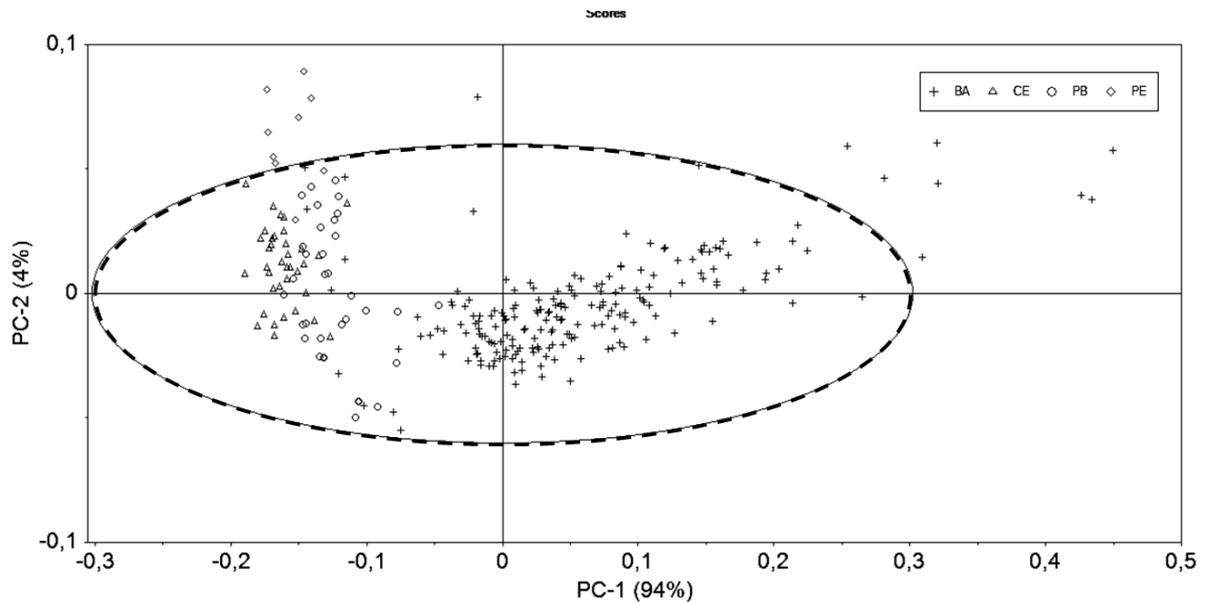


Figura 8 – Gráficos dos escores de PC1 (94%) versus PC2 (4%) das amostras de vagem de algaroba coletadas em diferentes estados: Bahia (BA), Ceará (CE), Paraíba (PB) e Pernambuco (PE). E limites estabelecidos por *Hotelling* (linha tracejada).

Na avaliação da PCA das amostras de palma forrageira (Figura 9), podem ser observados os escores para PC-1 (91% da variância explicada) *versus* PC-2 (7% da variância explicada). Não houve formação de grupos em relação à procedência das amostras (Figura 9a). O mesmo padrão de semelhança pode ser observado na PCA onde as amostras foram agrupadas de acordo com a variedade de palma forrageira (Figura 9b) e com o período em que foram coletadas (Figura 9c). Essa ocorrência de sobreposição entre as classes analisadas indica a grande similaridade entre as amostras, independentemente do local (estado) onde foram coletadas, da variedade e do período.

As técnicas de análises exploratórias são comumente utilizadas antes da construção dos modelos de calibração para investigar a distinção ou semelhança entre as amostras usadas para esse fim (Beeb et al., 1998). Portanto, como pode ser visto na exploração das amostras de vagem de algaroba e de palma forrageira, não houve formação de grupos com distância importante entre as amostras, de acordo com os limites descritos por Hotelling (1933), o que possibilitou a realização do procedimento de seleção no banco total de amostras disponíveis para a calibração das equações.

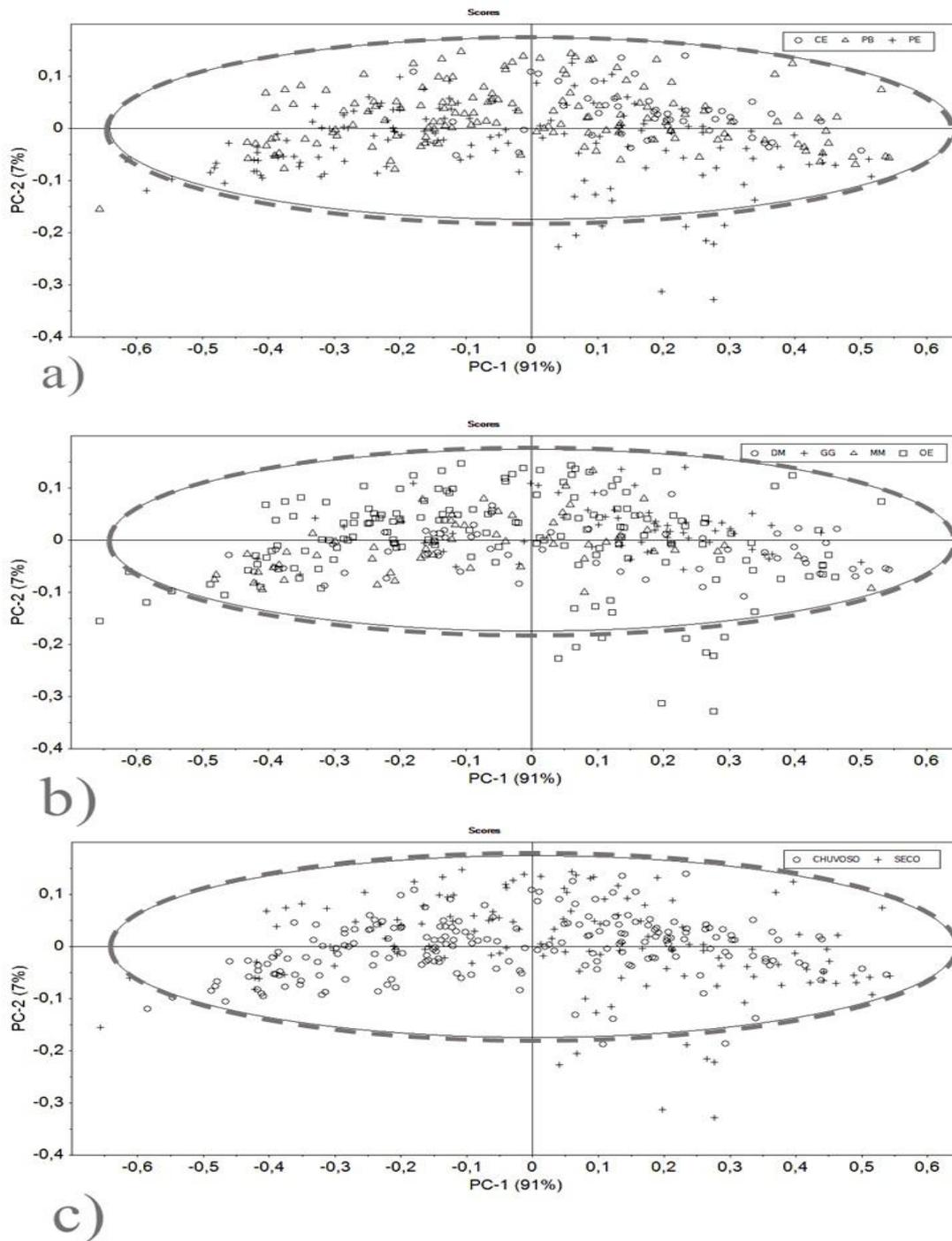


Figura 9 – Gráficos dos escores de PC1 (91%) versus PC2 (7%) das amostras de palma forrageira coletadas em diferentes estados (a): Ceará (CE), Paraíba (PB) e Pernambuco (PE), de quatro variedades (b): Doce ou Miúda – DM, Gigante – GG, Mão-de-moça ou Ipa-Sertânea – MM e Orelha de elefante Mexicana – OE e em dois períodos (c): Chuvoso e Seco. E limites estabelecidos por *Hotelling* (linha tracejada).

O subconjunto de amostras selecionadas para construção dos modelos de calibração está apresentado na Figura 10.

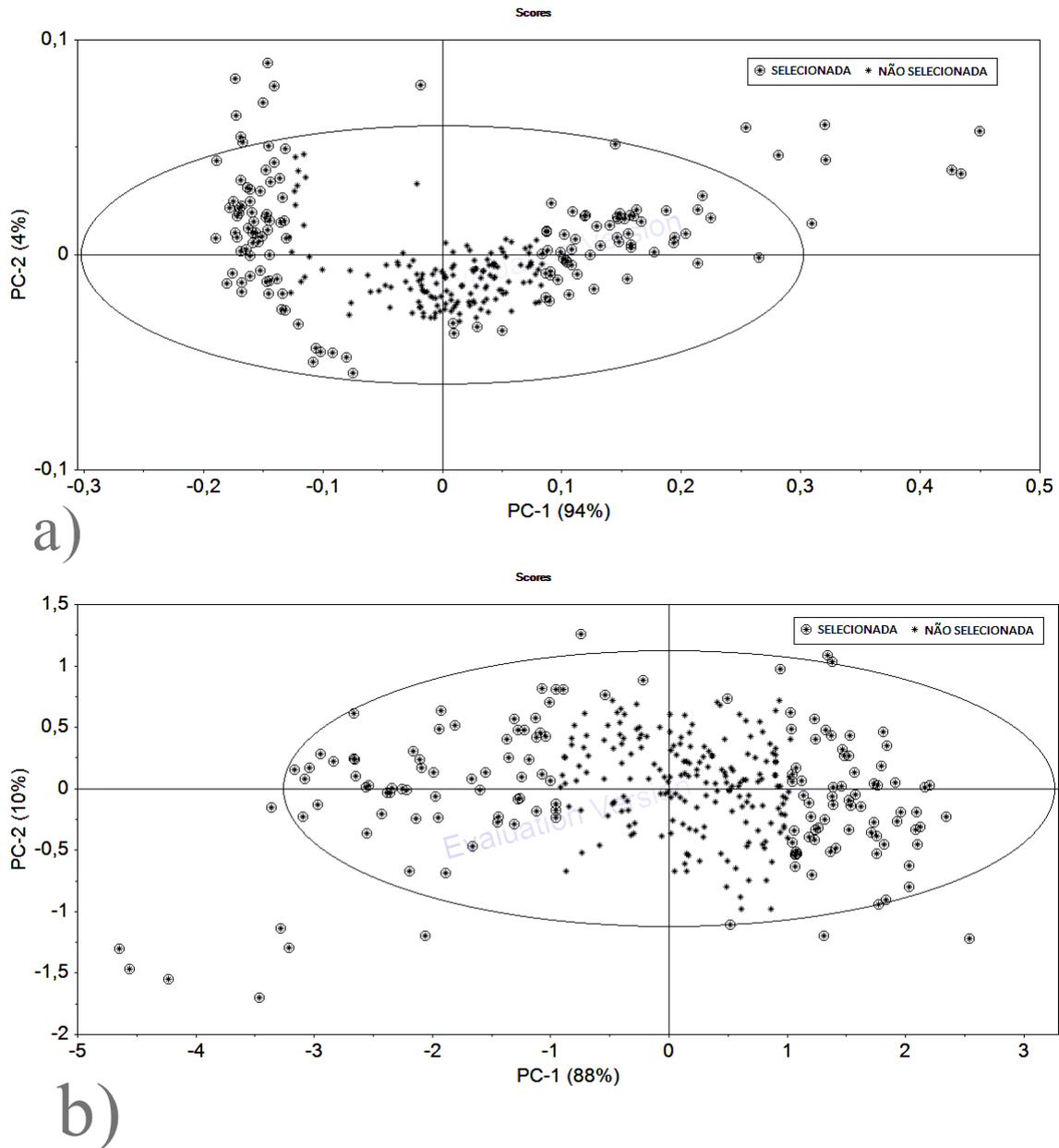


Figura 10 – Seleção das amostras de vagem de algaroba (a) e palma forrageira (b) para desenvolvimento dos modelos de calibração.

A seleção de um subconjunto amostral por meio de uma ferramenta estatística mantém a variabilidade dos indivíduos a serem analisados, além de reduzir custos com análises que não trariam melhorias na qualidade dos modelos desenvolvidos. Uma das técnicas bastante utilizada pelos pesquisadores para esse fim é a seleção pelo algoritmo

Kennard-Stone, desenvolvido pelos pesquisadores R.W. Kennard e L.A. Stone em 1969. Sousa et al. (2011) testaram a técnica na seleção de amostras de madeira de *Eucalyptus* spp. para o desenvolvimento de modelos de calibração. Esses autores compararam modelos desenvolvidos utilizando 1.000, 500, 200 ou 100 amostras selecionadas pelo algoritmo de Kennard-Stone. As análises dos parâmetros estatísticos comprovaram a similaridade dos modelos, possibilitando considerável economia de tempo e de custo das análises.

3.2. Valores de referência

Na Tabela 4, é apresentada a estatística descritiva abrangendo o número de amostras (N); os valores médios, mínimos e máximos; os desvios padrões (DP) e coeficientes de variações (CV) dos parâmetros que foram utilizados como referência para o desenvolvimento dos modelos de calibração.

Os valores médios observados de matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral (MM), proteína bruta (PB) e extrato etéreo (EE) nas amostras de vagem de algaroba foram semelhantes aos encontrados na literatura (Alves, 1982; Barros & Queiroz Filho, 1982; Figueiredo, 1987; Silva et al., 1989; Talpada & Shukla, 1990; Valadares Filho, 2001; Braga et al., 2009). Nas frações da parede celular, fibra solúvel em detergente neutro (FDN), fibra solúvel em detergente ácido (FDA) e Hemicelulose (HEM), apresentaram valores médios inferiores dos encontrados por Valadares Filho (2001) e Gomes (1987). A digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) das vagens variaram de 54,51 a 75,93%, uma faixa mais ampla do que encontrada por Urnes (1977), no qual encontrou valores entre 58 e 60%. Braga et al. (2009) obteve média superior, 74,3%, à média encontrada nesse trabalho, 67,64%. A maior amplitude nos valores de referência indica que a estratégia utilizada para construir o banco de dados foi eficaz em obter uma ampla variação, o que contribui para a robustez dos modelos.

Tabela 4 – Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de vagem de algaroba e palma forrageira

Parâmetros	N	Média (%)	Mín/Máx (%)	DP ¹	CV ² (%)
Vagem de Algaroba					
MS	152	85,15	74,96 - 90,83	3,6	4,22
MO*	152	95,71	87,66 - 98,02	1,62	1,69
MM*	152	4,29	1,98 - 12,34	1,62	37,75
PB*	152	11,57	7,72 - 15,83	1,44	12,46
EE*	145	2,22	0,21 - 4,95	1,18	53,04
FDN*	142	17,13	11,93 - 23,34	1,94	11,34
FDA*	142	15,65	9,82 - 20,75	2,04	13,03
HEM*	142	1,48	0,18 - 3,99	0,62	41,69
DIVMS*	152	67,64	54,51 - 75,93	4,32	6,39
Palma Forrageira					
MS	158	7,96	4,36 - 17,54	2,76	34,71
MO*	150	84,47	71,47 - 92,62	4,78	5,66
MM*	150	15,53	7,38 - 28,53	4,78	30,8
PB*	156	7,51	2,38 - 15,89	3,13	41,68
EE*	122	1,81	0,03 - 5,1	1,01	55,59
FDN*	149	19,16	19,16 - 33,59	4,51	23,51
FDA*	149	10,14	5,4 - 22,69	3,1	30,53
HEM*	149	9,02	3,02 - 20,37	2,73	30,24
DIVMS*	146	75,33	61,03 - 82,84	4,2	5,57

*Em base de matéria seca; ¹Desvio Padrão – DP; ²Coefficiente de Variação – CV; Matéria seca – MS; Matéria orgânica – MO; Matéria mineral – MM; Proteína bruta – PB; Extrato etéreo – EE; Fibra em detergente neutro – FDN; Fibra em detergente ácido – FDA; Hemicelulosos – HEM; Digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS.

Para as amostras de palma forrageira, os valores médios encontrados de matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral (MM), extrato etéreo (EE), fibra solúvel em detergente neutro (FDN) e hemicelulose (HEM) corroboram com os valores médios encontrados na literatura (Batista et al., 2003; Silva et al., 2006; Tosto et al., 2007; Menezes et al., 2007; Galvão Júnior et al., 2014). No entanto, esses mesmos autores encontraram valores médios de PB muito inferiores ao valor médio obtido nesse trabalho, que foi de 7,51%, mas dentro da variação observada. Esse fato que pode ter sido influenciado pela variação na idade das amostras de palma coletadas, que flutuou de 10 a 60 meses, resultando em ampla variação no percentual desse nutriente (2,38 a 15,89%). Os resultados de digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) variaram de 61,03 a 82,84%, concordando com os valores encontrados por (Batista et al., 2003; Batista et al., 2009; Moura, 2012; Moraes, 2012).

É importante ressaltar que a composição químico-bromatológica dos alimentos varia em função de alguns fatores inerentes ao próprio alimento e aos tratos culturais. No caso da algaroba, sua composição pode sofrer alteração no solo, uma vez que suas vagens, quando maduras, caem e os animais as consomem; ou como consequência do tratamento que as mesmas recebem em fábricas de beneficiamento. Já a palma forrageira varia de acordo com a espécie, idade, época do ano, e também com a variedade (Dubeux Júnior et al., 2010). Todos esses fatores foram levados em consideração para coleta das amostras e isso pode ser observado na variação dos resultados obtidos com as análises químicas das amostras.

Em anexo (Anexos 1 e 2) são apresentados os histogramas com a distribuição dos parâmetros estudados. Todos os parâmetros apresentaram padrão de distribuição normal, característica de amostras coletadas aleatoriamente, ou seja, as amostras tendem a se agrupar em torno da média. Essa concentração dos dados em torno da média não é o ideal para o desenvolvimento de modelos de calibração NIR, pois os modelos não serão precisos para prever amostras com valores nos extremos da distribuição. Entretanto, os valores máximo e mínimos foram, comparados com os dados da literatura, apresentaram-se representativos da variação na composição destes alimentos, fator primordial para o desenvolvimento de modelos de previsão robustos.

Os resultados das amostras padrão para cálculo do erro do laboratório encontram-se na Tabela 5. Essa amostra faz parte do teste de proficiência no qual o laboratório é submetido para verificação de confiabilidade dos resultados. Os resultados mostram que as análises realizadas no Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Caprinos e Ovinos são confiáveis, por apresentarem valores dentro da margem de erro aceitável pelo teste.

Tabela 5 – Estatística descritiva da amostra padrão (feno de alfafa)

Parâmetros	N	Média (%)	Mín/Máx (%)	DP ¹	CV ² (%)
MS	10	92,22	91,93 - 92,47	0,18	0,2
MO*	10	82,6	80,10 – 84,84	0,21	0,9
MM*	10	9,60	8,90 – 10,20	0,28	1,2
PB*	10	22,72	20,57 - 24,22	1,38	6,1
EE*	10	4,15	2,31 - 5,33	0,92	22,3
FDN*	10	38,00	36,35 - 40,21	1,29	3,4
FDA*	10	25,89	24,52 - 27,35	0,82	3,1
HEM*	10	12,15	10,64 - 14,66	1,44	11,9

DIVMS*	10	72,88	70,43 - 75,45	1,68	2,3
--------	----	-------	---------------	------	-----

*Em base de matéria seca; ¹Desvio Padrão – DP; ²Coefficiente de Variação – CV; Matéria seca – MS; Matéria orgânica – MO; Matéria mineral – MM; Proteína bruta – PB; Extrato etéreo – EE; Fibra em detergente neutro – FDN; Fibra em detergente ácido – FDA; Hemicelulosos – HEM; Digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS.

3.3 Modelos de previsão e validação cruzada

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os modelos selecionados para previsão dos parâmetros avaliados para as amostras de vagem de algaroba e palma forrageira. Os modelos foram escolhidos com base nos resultados mais baixos dos erros médios, de calibração (RMSEC) e de validação (RMSECV), e nos resultados mais elevados de coeficientes de determinação (R^2), como recomendado por Windham et al., (1989). Outros parâmetros estatísticos também são apresentados nas tabelas, foram levados em consideração, como o número de variáveis latentes ou número de fatores, *Bias*, o número de amostras usadas para calibração e os pré-tratamentos matemáticos realizados nos dados espectrais para correção de espalhamento, ruídos e correções na linha de base.

Para os modelos de previsão da composição da vagem de algaroba *in natura* (Tabela 6), matéria seca (MS) foi o que apresentou o melhor coeficiente de determinação, tanto para calibração, quanto para validação, 0,85 e 0,83%, respectivamente. No entanto, para os demais parâmetros os modelos apresentaram um desempenho menor, com coeficiente de determinação na calibração variando (R^2C) de 0,23 a 0,76%. Este último valor, embora tenha apresentado um bom resultado de coeficiente de determinação, o seu erro médio de validação (RMSECV) foi o mais elevado entre todos os outros (2,79). O baixo desempenho das amostras *in natura* pode estar associado ao elevado conteúdo de água das mesmas.

A água é um forte absorvente de radiação no infravermelho, incluindo a região do espectro NIR, principalmente para alimentos com teores de umidade entre 70 - 90% (Buning - Pfaue, 2003). No caso da calibração para MS, isso foi um fator positivo, uma vez que a MS do alimento está inversamente correlacionada com o conteúdo de água. Quando foram analisados os coeficientes de regressão do modelo de MS da algaroba *in natura* (Figura 11), a região de 1410 a 1430 nm do espectro foi a que teve uma das maiores contribuições para esse modelo. Segundo Buining-Pfaue (2003), a região do espectro do infravermelho de 1400-1410 nm é a que absorve maior radiação, principalmente para alimento com elevado teor de água e

amostras de água pura. Com isso, pode ser afirmado que o modelo de calibração de MS de vagem de algaroba *in natura* de fato foi modelado pelo conteúdo de água presente na amostra.

Ainda na Tabela 6, são apresentados os resultados das calibrações da vagem de algaroba processada (pré-secas e moídas) escaneadas em dois instrumentos NIR (Pertem e FOSS). Nitidamente, há uma melhora substancial no desempenho dos modelos quando comparados com os desenvolvidos com amostras *in natura*. A redução de umidade e a padronização do tamanho de partículas são fatores que influenciam diretamente nos resultados das calibrações (Burns & Ciurczak, 2008). A umidade, como foi discutido anteriormente, absorve radiação na região do infravermelho, limitando assim a compreensão de regiões importantes do espectro NIR. O tamanho de partícula interfere diretamente na difusão da radiação do infravermelho, comprometendo a leitura do espectro. Segundo Burns & Ciurczak, (2008), uma superfície que se aproxima do ideal de reflexão difusa pode ser alcançada com a moagem das amostras.

O número de fatores ou variáveis latentes indica a complexidade do modelo. Quanto mais fatores o modelo utiliza, mais complexo e mais instável ele tende a ficar. De acordo com esse conceito, pode ser observado que, dentre os modelos desenvolvidos para as amostras de vagem de algaroba, em geral, aqueles das amostras pré-secas e moídas, analisadas no FOSS foram os que incluíram mais complexidade, variando de 4 a 13.

O *Bias*, ou viés, foi calculado e seus valores se encontram também na Tabela 6. De acordo com ASTM (2012), *Bias* permite a caracterização da variância atribuída a um erro não explicável, também chamados de erros sistemáticos de previsão. Numa definição mais simples Segundo a IUPAC, citado por Braga & Poppi (2004), *Bias* corresponde a diferença entre a média populacional e o seu valor verdadeiro. A existência desse tipo de erro afeta a precisão, a exatidão e a determinação dos intervalos de confiança. Com base nisso, pode ser observado que os valores estimados de *Bias* para os modelos desenvolvidos foram baixos, variando de 0,0000063 a -0,0000039, concluindo que suas possíveis influencias no modelo e nos parâmetros avaliados podem ser desprezíveis.

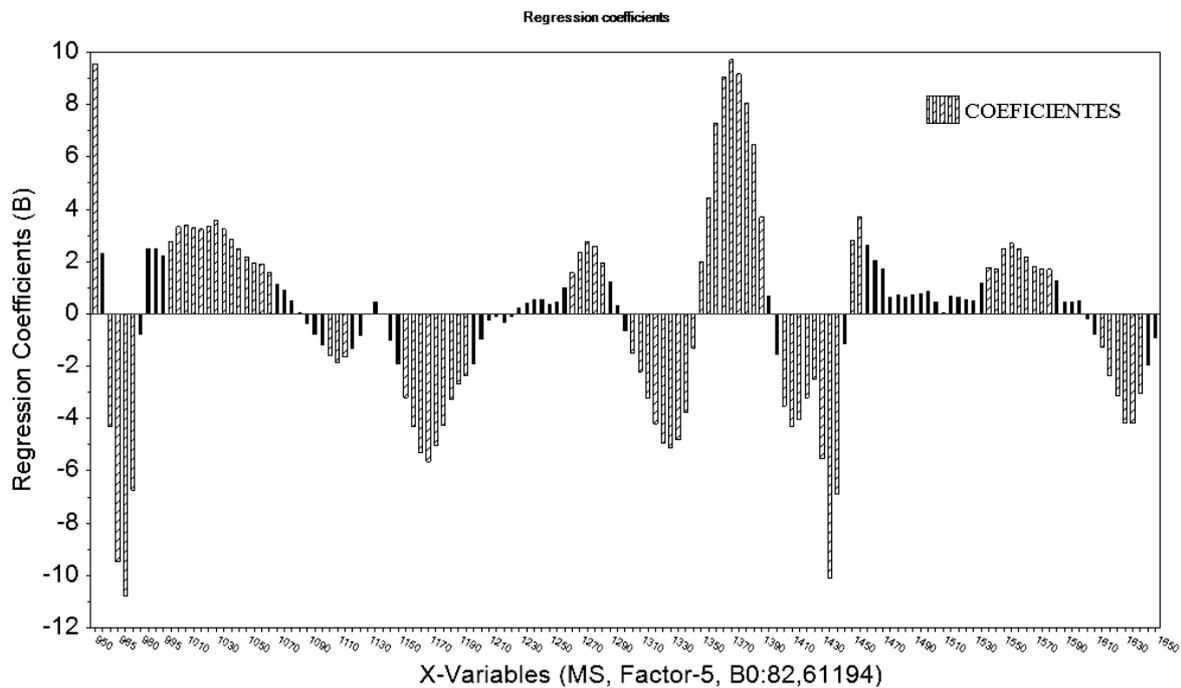


Figura 11 – Coeficientes de Regressão do modelo para previsão da matéria seca (MS) de vagem de algaroba *in natura*.

O modelo desenvolvido para predição da MS de palma forrageira *in natura* (Tabela 7) apresentou um desempenho semelhante ao modelo desenvolvido para vagem de algaroba *in natura*, com bom desempenho para previsão de MS. Para os demais modelos de palma *in natura*, os coeficientes de determinação foram melhores do que aqueles obtidos para vagem de algaroba *in natura*, porém os erros médios de validação foram maiores. Isso significa que os modelos de previsão para palma forrageira *in natura* são precisos, porém com baixa acurácia para predição dos constituintes. Para os modelos pré-secos e moídos, o desempenho foi melhor, como já era esperado de amostras pré-processadas. Com relação ao número de variáveis latentes (fatores), os modelos *in natura*, alguns, mostraram-se bastante complexos com modelos de até 16 fatores no PLS.

Tabela 6 – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição da vagem de algaroba

Amostras/aparelho	Parâmetro	N	Tratamentos	Nº Fatores	Bias	Correlação	R ² C	RMSEC	R ² V	RMSECV
<i>In natura</i> (Perten)	MS	143	SNV+DT	5	2,00E-06	0,92	0,85	1,31	0,83	1,44
	MO	146	SNV+DT	9	-1,50E-06	0,75	0,56	0,75	0,38	0,89
	MM	146	SNV+DT/SG2	7	-2,40E-07	0,77	0,60	0,66	0,44	0,79
	PB	141	SNV/SG1	8	2,30E-07	0,80	0,64	0,75	0,44	0,94
	EE	130	SNV+DT/SG2	4	-7,80E-08	0,70	0,49	0,81	0,34	0,92
	FDN	129	ST	7	-9,40E-07	0,54	0,29	1,34	0,15	1,48
	FDA	130	SNV+DT/SG2	2	-3,70E-08	0,51	0,26	1,48	0,20	1,55
	HEM	130	SNV/SG1	3	4,30E-08	0,48	0,23	0,43	0,13	0,46
	DIVMS	133	SNV+DT/SG1	9	1,80E-06	0,87	0,76	1,91	0,53	2,69
Pré-secas e Moídas (Perten)	MS	140	SNV+DT/SG1	8	2,20E-07	0,94	0,89	1,15	0,82	1,46
	MO	145	SNV+DT	11	3,20E-07	0,91	0,83	0,53	0,75	0,65
	MM	147	MSC	11	3,40E-06	0,90	0,81	0,58	0,72	0,71
	PB	140	SNV+DT/SG1	8	-1,20E-06	0,91	0,82	0,54	0,74	0,66
	EE	136	MSC/SG2	7	-1,60E-07	0,89	0,80	0,50	0,55	0,75
	FDN	130	SNV+DT/SG1	7	8,80E-08	0,88	0,78	0,88	0,71	1,01
	FDA	130	SNV+DT/SG1	9	-3,30E-06	0,91	0,83	0,78	0,73	0,99
	HEM	128	SNV/SG1	7	3,70E-07	0,69	0,47	0,35	0,26	0,42
	DIVMS	135	SNV/SG2	5	6,30E-06	0,90	0,80	1,75	0,72	2,11
Pré-secas e Moídas (FOSS)	MS	141	MSC/SG2	4	8,70E-07	0,96	0,91	0,99	0,79	1,54
	MO	145	MSC/SG1	12	-3,90E-06	0,95	0,91	0,40	0,70	0,72
	MM	141	MSC/SG1	11	1,30E-07	0,95	0,90	0,39	0,72	0,67
	PB	138	SG2	12	-5,80E-07	0,96	0,93	0,39	0,79	0,66
	EE	135	SNV+DT/SG1	13	5,00E-08	0,95	0,91	0,35	0,59	0,75

	FDN	130	SNV/SG2 1	5	-6,70E-07	0,95	0,90	0,61	0,64	1,16
	FDA	129	SG2 4	5	1,90E-07	0,94	0,87	0,71	0,66	1,16
	HEM	131	MSC/SG1 1	13	3,00E-07	0,95	0,91	0,18	0,62	0,37
	DIVMS	135	SG1 1	10	1,40E-07	0,92	0,84	1,64	0,70	2,04

Matéria seca – MS; Matéria orgânica – MO; Matéria mineral – MM; Proteína bruta – PB; Extrato etéreo – EE; Fibra em detergente neutro – FDN; Fibra em detergente ácido – FDA; Hemicelulose – HEM; Digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS; Número de amostras – N; MSC - *multiplicative scatter correction*; SNV - *standard normal variate*; SNV+DT - *standard normal variate* combinada *De-trending*; SG1 e SG2 – Derivadas Savitzky-Golay, primeira e segunda derivativa, respectivamente; ST – Sem tratamentos (Espectros originais).

Tabela 7 – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição da palma forrageira

Amostras/aparelho	Parâmetro	N	Tratamentos	Nº Fatores	<i>Bias</i>	Correlação	R ² C	RMSEC	R ² V	RMSECV
<i>In natura</i> (Perten)	MS	145	SNV+DT/SG2	7	-2,70E-07	0,93	0,87	0,99	0,82	1,16
	MO	140	MSC/SG2	15	3,80E-06	0,93	0,87	1,68	0,64	2,81
	MM	137	SNV	15	6,20E-05	0,93	0,87	0,64	0,64	2,79
	PB	144	MSC/SG2	16	-1,80E-06	0,97	0,95	0,71	0,74	1,57
	EE	115	SG2	4	-4,00E-08	0,71	0,51	0,63	0,16	0,83
	FDN	139	SNV+DT/SG1	7	-1,00E-06	0,78	0,62	2,51	0,33	3,33
	FDA	140	SG1	9	1,20E-07	0,88	0,78	1,34	0,60	1,82
	HEM	139	SG2	5	2,50E-07	0,46	0,21	2,07	0,01	2,23
	DIVMS	126	SNV/SG1	5	-3,10E-06	0,75	0,57	2,44	0,53	2,58
Pré-secas e Moídas (Perten)	MS	140	SNV+DT/SG2	6	-7,80E-04	0,94	0,89	0,78	0,83	0,96
	MO	140	SNV/SG2	9	-2,50E+06	0,95	0,90	1,46	0,71	2,44
	MM	140	SNV+DT/SG2	8	5,10E-08	0,94	0,89	1,54	0,71	2,51
	PB	148	SNV+DT/SG2	6	1,10E-07	0,95	0,91	0,93	0,86	1,15

	EE*	121	SNV+DT?DG2	2	-2,10E-08	0,50	0,25	0,87	0,17	0,93
	FDN*	139	MSC/SG1	7	-5,00E-07	0,88	0,77	2,14	0,71	2,41
	FDA	140	SNV+DT/SG2	8	1,30E-07	0,95	0,90	0,96	0,81	1,36
	HEM	141	SG2	6	2,20E-07	0,82	0,68	1,52	0,52	1,87
	DIVMS	136	MSC/SG2	7	-2,30E-06	0,94	0,88	1,45	0,80	1,87
Pré-secas e Moídas (FOSS)	MS	142	SNV+DT/SG2	5	5,00E-08	0,93	0,87	0,75	0,79	0,98
	MO*	142	MSC/SG2	4	1,50E-06	0,88	0,77	2,23	0,74	2,40
	MM	149	MSC/SG2	5	2,70E-07	0,90	0,81	2,06	0,68	2,72
	PB	156	SNV+DT/SG1	8	-1,50E-07	0,97	0,94	0,74	0,92	0,90
	EE	114	SNV+DT/SG1	7	1,50E-08	0,70	0,49	0,58	0,29	0,70
	FDN	148	SG2	3	-4,00E-07	0,68	0,46	3,31	0,31	3,77
	FDA	148	SG2	8	1,50E-07	0,95	0,90	0,99	0,55	2,06
	HEM	149	MSC/SG1	10	8,80E-08	0,78	0,61	0,70	0,42	2,08
	DIVMS	146	SG2	5	5,50E-07	0,90	0,82	1,78	0,76	2,05

Matéria seca – MS; Matéria orgânica – MO; Matéria mineral – MM; Proteína bruta – PB; Extrato etéreo – EE; Fibra em detergente neutro – FDN; Fibra em detergente ácido – FDA; Hemicelulose – HEM; Digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS; Número de amostras – N; MSC - *multiplicative scatter correction*; SNV - *standard normal variate*; SNV+DT - *standard normal variate* combinada *De-trending*; SG1 e SG2 – Derivadas Savitzky-Golay, primeira e segunda derivativa, respectivamente; ST – Sem tratamentos (Espectros originais).

Nas figuras 12 e 13 são apresentados os valores da Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD). Os valores são classificados de acordo com três categorias de desempenho descritas por Chang et al. (2001).

Na descrição dos modelos para essa avaliação foram usadas as siglas INP (amostras *in natura* escaneadas em aparelho Perten), SMP (amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho Perten) e SMF (amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho FOSS).

Nos modelos de vagem de algaroba, com relação ao desvio residual de previsão, desenvolvidos para os parâmetros MS e MM (INP, SMP e SMF) foram classificados em Classe A, evidenciando que são modelos capazes de quantificar os parâmetros de qualidade em estudo. O mesmo aconteceu para os parâmetros MO (SMP e SMF), PB (SMP e SMF), FDA (SMP) e DIVMS (SMP e SMF). Como modelos ajustados, Classe B, MO e PB (INP), EE (SMP e SMF), FDN (SMP e SMF), FDA (SMF), HEM (SMP e SMF) e DIVMS (INP). Para os modelos EE, FDN, FDA e HEM, todos do modelo INP, tiveram classificação Classe C, ou seja, modelos não confiáveis.

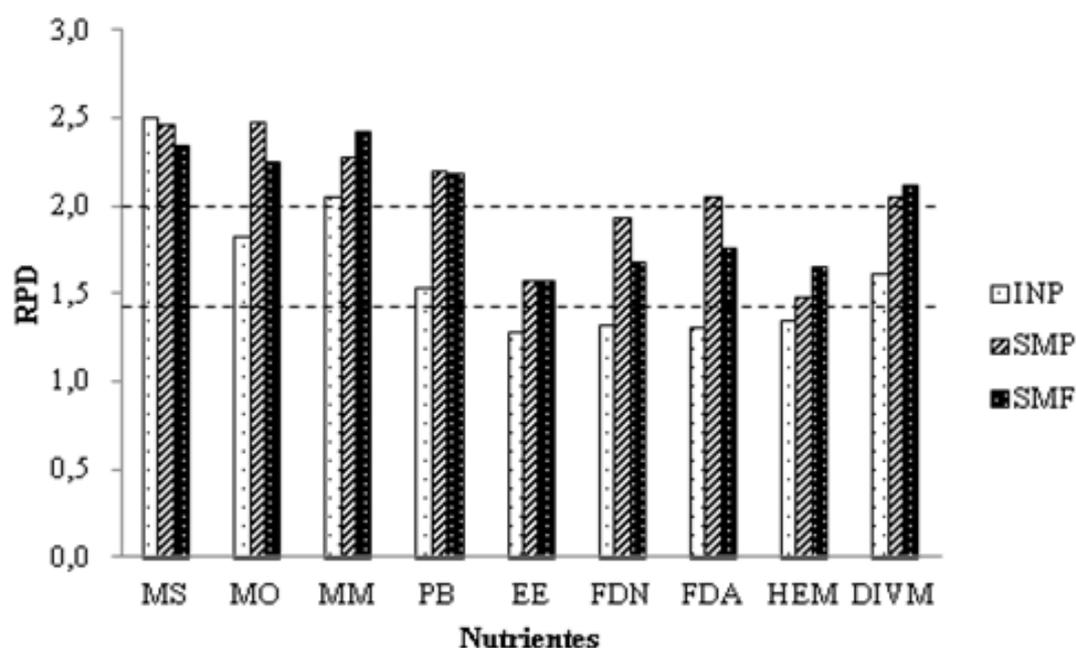


Figura 12 – Valores da Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD) dos modelos de vagem de algaroba. INP - amostras *in natura* escaneadas em aparelho Perten, SMP - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho Perten e SMF - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho FOSS.

Os valores de RPD para os modelos de palma forrageira encontram-se na Figura 13. Os modelos de MS (INP, SMP e SMF), PB (INP, SMP e SMF), FDA (SMP) e DIVMS (SMP e SMF), apresentaram RPD > 2,0, sendo classificados como modelos excelentes (Classe A). Modelos classificados como Classe B foram MO (INP, SMP e SMF), MM (INP, SMP e SMF), EE (SMF), FDN (SMP), FDA (INP e SMF), HEM (SMP) e DIVMS (INP). EE (INP e SMP), FDN (INP e SMF) e HEM (INP e SMF), foram classificados em Classe C.

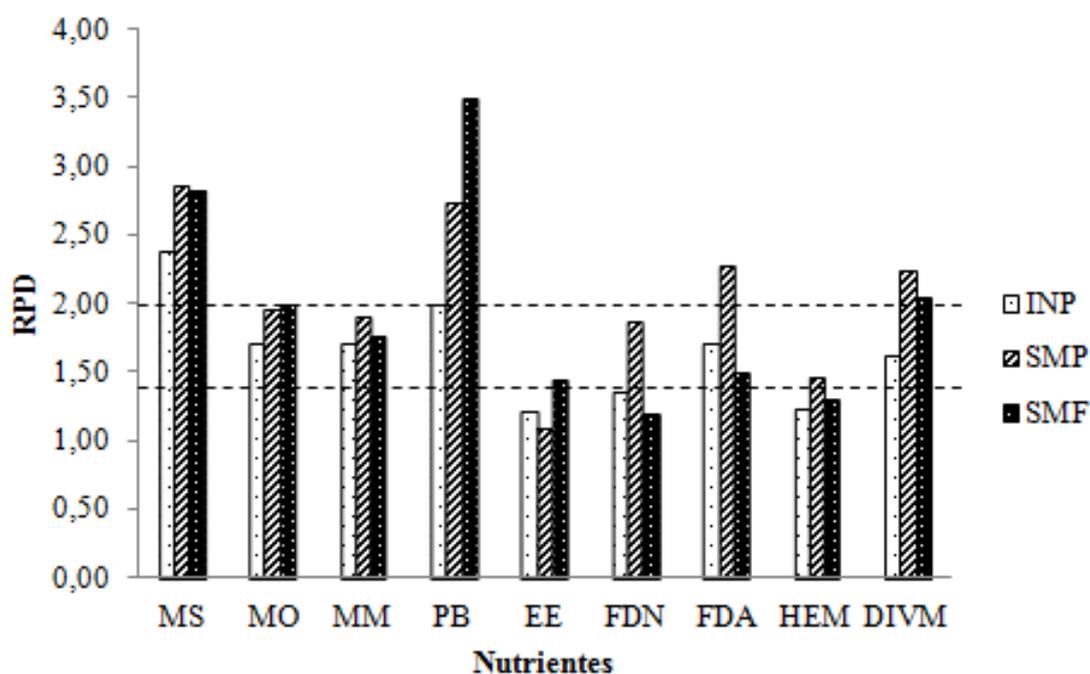


Figura 13 – Valores da Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD) dos modelos de palma forrageira. INP - amostras *in natura* escaneadas em aparelho Perten, SMP - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho Perten e SMF - amostras pré-secas e moídas escaneadas em aparelho FOSS.

4. CONCLUSÕES

1. A técnica NIR, associada ao método de calibração multivariada de regressão por meio de quadrados mínimos (PLS), mostrou-se eficiente para prever a composição químico-bromatológica de vagem de algaroba e da palma forrageira.
2. Os modelos desenvolvidos com amostras pré-secas e moídas, escaneadas em aparelhos NIR Perten e FOSS, foram superiores àqueles desenvolvimentos com amostras *in natura* para predição da qualidade de vagem de algaroba e de palma forrageira. Com isso, o pré-processamento é um fator importante para se obtenção de modelos com bom desempenho..

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, A.Q. Algaroba, uma experiência válida. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE ALGAROBA, 1, 1982, Natal. **Anais...** Natal: EMPARN, 1982. p.307-318.
- Annual Book of ASTM Standards, **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis** — E1655-05, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2012.
- ARAÚJO, P.R.B.; FERREIRA, M.A.; BRASIL, L.H.A. et al. Substituição do Milho por Palma Forrageira em Dietas Completas para Vacas em Lactação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.33, n.6, p.1850-1857, 2004.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official Methods of Analysis**. 18.ed.Rev. Gaithersburg, Maryland, USA, 2010. 3000p.
- BARROS, N.A.M.T; QUEIROZ FILHO, J.L. Efeito da substituição do melão por Vagens de Algaroba (*Prosopis juliflora*) na alimentação de ruminantes. IN: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE ALGAROBA, 1, Natal, **Anais...** Natal: EMPARN, 1982. p.385-407.
- BATISTA, A.M; MUSTAFA, A.F.; McALLISTER, T.; WANG, Y.; SOITA, H.; MCKINNON, J.J. Effects of variety on chemical composition, in situ nutrient disappearance and in vitro gas production of spineless cacti. **Journal Science Food Agriculture**, 83:440–445, 2003.
- BATISTA, A.M.V.; RIBEIRO NETO, A.C.; LUCENA, R.B. et al. Chemical composition and ruminal degradability of spineless cactus grown in northeast Brazil. **Rangeland Ecology & Management**, v. 62, p.297-301, 2009.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M. B., **Chemometrics: A Practical Guide**, Wiley, New York, 1998.
- 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.
- BRAGA, P.B.; EZEQUIEL, J.M.B.; BRAGA, Z.C.C.; MENDONÇA JR, A.F. composição química e digestibilidade da vagem de algarobeira (*Prosopis juliflora* (SW) DC) submetida a diferentes tratamentos térmicos. **Revista Caatinga**, vol. 22, núm. 1, p. 257-263, 2009.
- BROWN, C.D.; VEGA-MONTOTO, L. & WENTZELL, P.D. (2000). Derivative preprocessing and optimal corrections for baseline drift in multivariate calibration. **Applied Spectroscopy**, 54(7), 1055–1068.

- BÜNING-PFAUE H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chem.**, 82, 107–115. 2003.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.
- CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, Jr. C.R. Near-infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analysis of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.480-490, 2001.
- COSTA A.R.; LACERDA C. & FREITAS F.R.D. 2010. A criação de ovinos e caprinos em Campos Sales. **Cad. Cultura e Ciência**, 2 (2):55-63.
- DUBEUX JÚNIOR, J.C.B.; ARAÚJO FILHO, J.T.; SANTOS, M.V.F. et al. Adubação mineral no crescimento e composição mineral da palma forrageira Clone IPA-20. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 5, p.129-135, 2010.
- FIGUEIREDO, A.A., 1987. Industrialização das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* (SW) DC) visando a produção de sementes. **Rev. Assoc. Bras. De Algaroba**,1(1).
- GALVÃO JÚNIOR, J.G.B.; SILVA, J. B. A.; MORAIS, J. H. G.; LIMA, R. N. Palma forrageira na alimentação de ruminantes: cultivo e utilização. **Acta Veterinaria Brasilica**, v.8, n.2, p.78-85, 2014.
- GELADI, P., KOWALSKI, B.R., **Partial least regression: a tutorial**, **Analytica Chimica Acta**, 185:1, 1986.
- GOMES, P. **A Algarobeira**. 2ed .Mossoró: Ministério da Agricultura, 1987. 49p.
- HOTELLING, H.J. Ed. **Psych.**, 24: 417–441, 489–520 (1933).
- MENEZES, D.R.; ARAÚJO, G.G.L.; SOCORRO, E.P. do; OLIVEIRA, R.L.; BAGALDO, A.R; SILVA, T.M. Efeito da inclusão de níveis crescentes de uréia sobre o consumo e digestibilidade em dietas contendo resíduo desidratado de uva e palma forrageira para ovinos. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2007.
- MORAES, A.C.A. **Valor nutricional de diferentes variedades de palma forrageira resistentes à cochonilha do carmim**. 2012. 69p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural de Pernambuco –Departamento de Zootecnia, Recife-PE.
- MOURA, J.G. **Valor nutritivo e características anatômicas de variedades de palma forrageira (*Nopalea* sp. e *Opuntia* sp.) com diferentes níveis de resistência à cochonilha do carmim (*Dactylopius opuntiae* Cockerell)**. 2012. 97p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia)-Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.
- SENGER, C.C.D.; KOZLOSKI, G.V.; SANCHEZ, L.M.B.; MESQUITA, F.T.; ALVES, T.P.; CASTAGNINO, D.S. Evaluation of autoclave procedures for fiber

- analysis in forage and concentrate feedstuffs. **Animal Feed Science and Technology**, v.146, p.169-174, 2008.
- SILVA, M.D.F., BARBOSA, H.P., ARAÚJO, L.F. Utilização de algaroba (*Prosopis juliflora* (SW) DC) e uréia em rações de caprinos. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 26, 1989, Porto Alegre., **Anais...**Porto Alegre: SBZ, 1989, p.141.
- SILVA, C.C.F.; SANTOS, L.C. 2006. Palma forrageira (*Opuntia fícus-indica* Mill) como alternativa na alimentação de ruminantes. **Revista Eletrônica de Veterinária - REDVET**. 7(10): 1-13.
- SILVA, C.F.P.G. **Silagem de sorgo com alto e baixo tanino e farelo de algaroba na alimentação de vacas leiteira**. 2013.102 p. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia.
- SOUSA, L.C.; GOMIDE, J.L.; MILAGRES, F.R.; ALMEIDA, D.P. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus* Spp. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 591-599, jul.-set., 2011
- TALPADA, P.M., SHUKLA, P.C. 1990. Utilization of *Prosopis juliflora* pods in the concentrate supplement of lactating cows. **Ind. J. of Anim. Sci.**, 60(9):1121-1123.
- TILLEY, J.M.A.; TERRY, R.A. A two-stage technique for the in vitro digestion of forage crops. **Journal of British Grassland Society**, v.18, n.2, p.104-111, 1963.
- TOSTO, M.S.L.1; ARAÚJO, G.G. L.2; OLIVEIRA, R.L. et al. Efeito da inclusão de níveis crescentes de uréia sobre o consumo e digestibilidade em dietas contendo resíduo desidratado de uva e palma forrageira para ovinos. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2007.
- URNESS, P.J.; SMITH, A.D.; WATKINS R. K. Comparison of in vivo and in vitro dry matter digestibility of mule deer forages. **Journal of Range Management**, v.30, n.2, p.119-121, 1977.
- VALADARES FILHO, S.C.; ROCHA JR., V.R.; CAPPELLE, E.R. **Tabelas brasileiras de composição de alimentos para bovinos**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2001. 297p.
- VIEIRA, E.L. et al. Composição química de forrageiras e seletividade de bovinos em bosque de Sabiá (*Mimosa caesalpinifolia* Benth.) nos períodos chuvoso e seco. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 5, p. 1505-1511, 2005.
- VÉRAS, R.M.L.; FERREIRA, M.A.; CARVALHO, F.F.R. et al. Farelo de palma forrageira (*Opuntia fícus indica* Mill) em substituição ao milho.1. Digestibilidade nutrientes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.3, p.1302-1306, 2002.

- 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.
- WILLIAMS, P.C. Implementation of near-infrared technology. In: WILLIAMS, P.C.; NORRIS, K.H. (Ed.). *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. 2. ed. St. Paul: **American Association of Cereal Chemists**, 2001. p. 145-169.
- WINDHAM, W.R.;MERTENS, D. R.;BARTON, F. E., II (1989). Protocol for NIRS calibration: Sample selection and equation development and validation. In C. G. Marten, J. S. Shenk, & F. E. Barton (Eds.), **Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS): Analysis of forage quality** (pp. 96–103). (643rd ed.). Washington, DC: USDA-ARS: Agricultural Handbook.
- WILLIAMS, P.C. 1987. Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopic analysis. In: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries* (eds P. Williams & K. Norris), pp. 143–167. **American Association of Cereal Chemists Inc.**, Saint Paul, MN.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectroscopia NIR mostrou-se eficiente para a predição da composição bromatológica de vagem de algaroba e palma forrageira. A forma de processamento da amostra interfere diretamente nos resultados, como foram mostrados, fatores como granulometria e pré-secagem da amostra devem ser aplicados para obtenção de boas leituras e, com isso, resultados satisfatórios.

O tipo de equipamento não foi um fator que interferiu nos resultados, ambos, Perten e FOSSs, mostraram-se eficientes. Isso mostra que o Perten cobre uma faixa importante do espectro NIR, apesar de ser menor em relação ao FOSS.

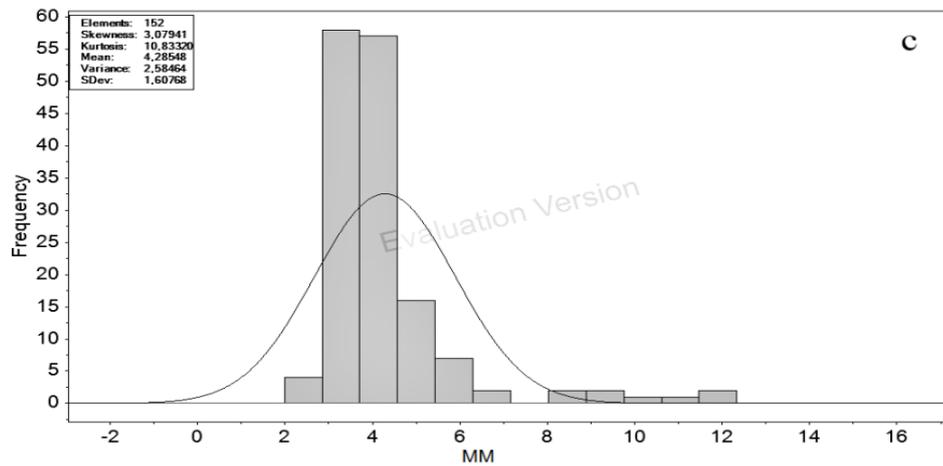
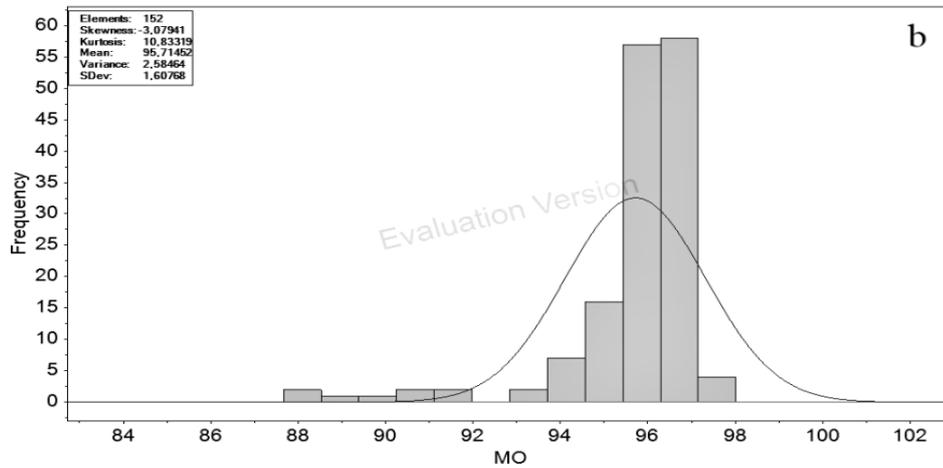
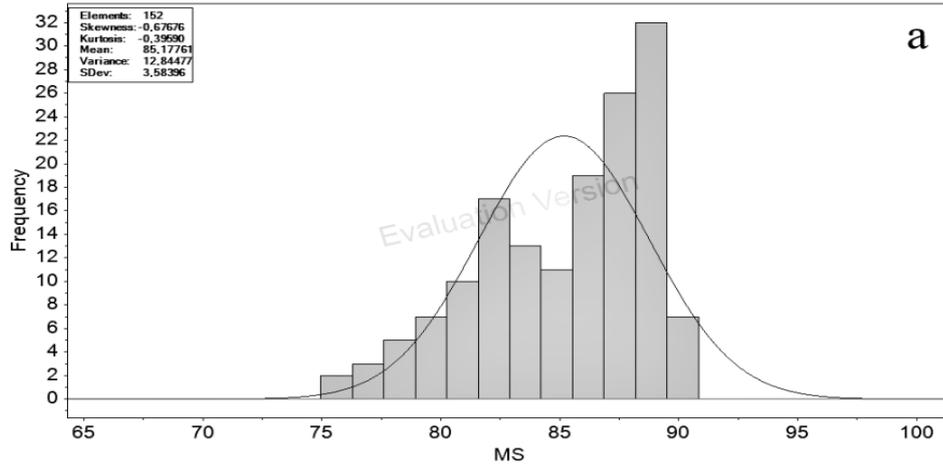
A eficiência da ferramenta de seleção de amostra do software The Unscrambler pode ser confirmada com a variação nos valores de referência, mostrando que as amostras que participaram do conjunto de calibração representavam bem o ambiente amostrado e que se evitou perda de tempo e economicidade com análises que não trariam melhorias para os modelos desenvolvidos.

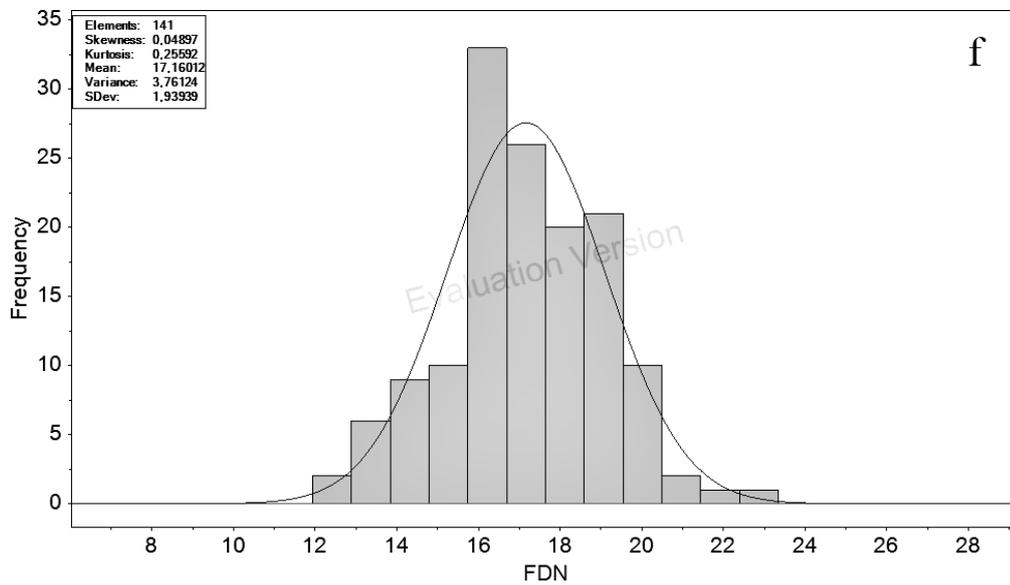
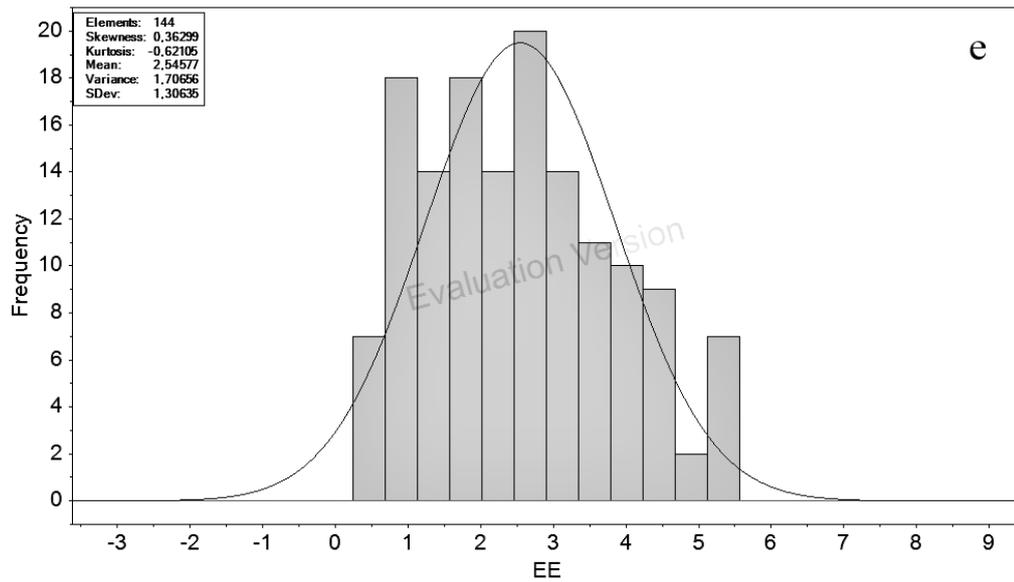
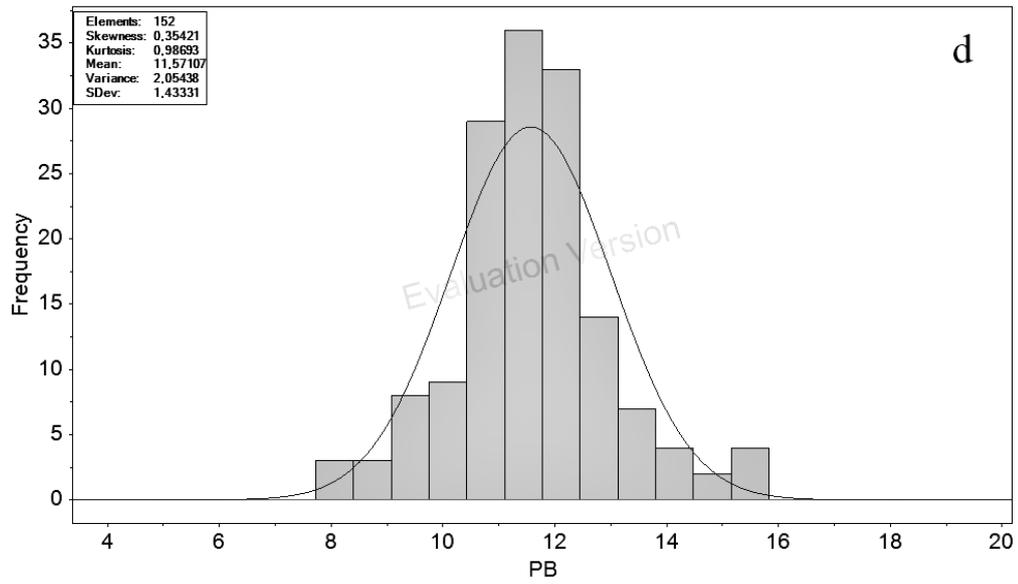
É importante ressaltar da importância da manutenção e a alimentação do banco de calibração ao longo do tempo, pois novas variedades são desenvolvidas, novos manejos vão sendo aplicadas e tudo isso interferem na composição do alimento, ou seja, ocorrem variações na composição química do alimento ao longo do tempo e com isso os modelos aqui desenvolvidos, somente com esse banco de dados, não são eficientes para prever essas outras variações.

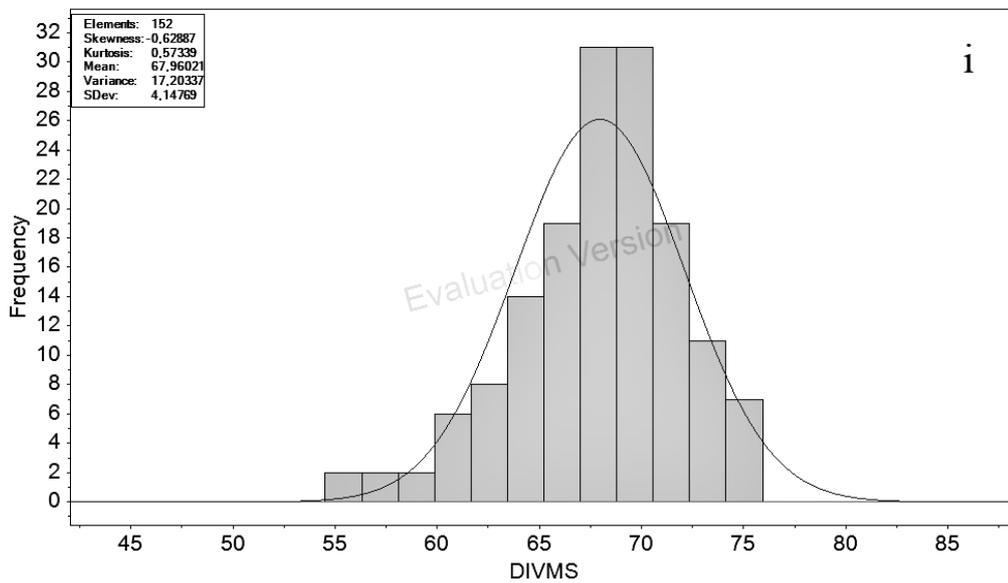
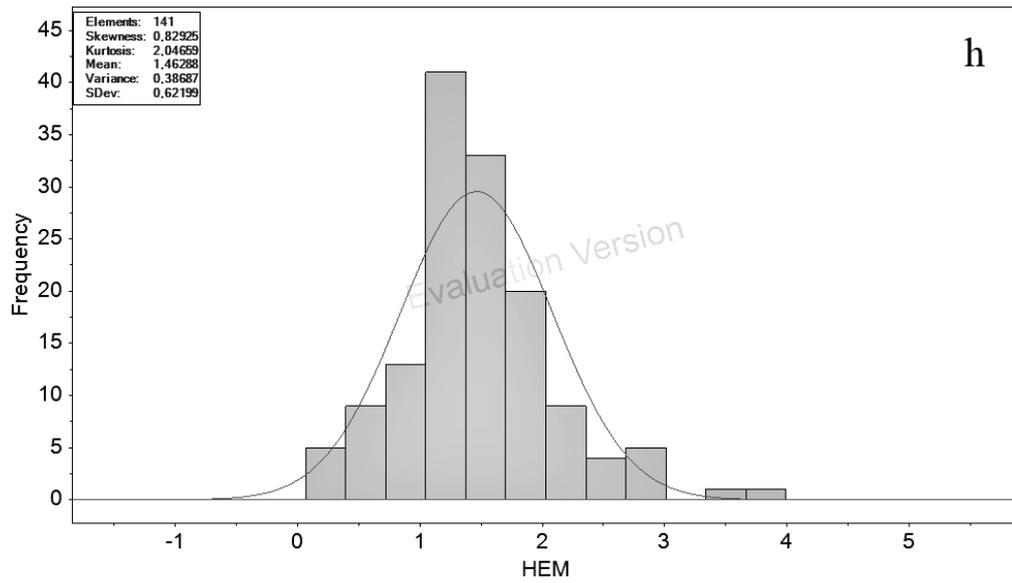
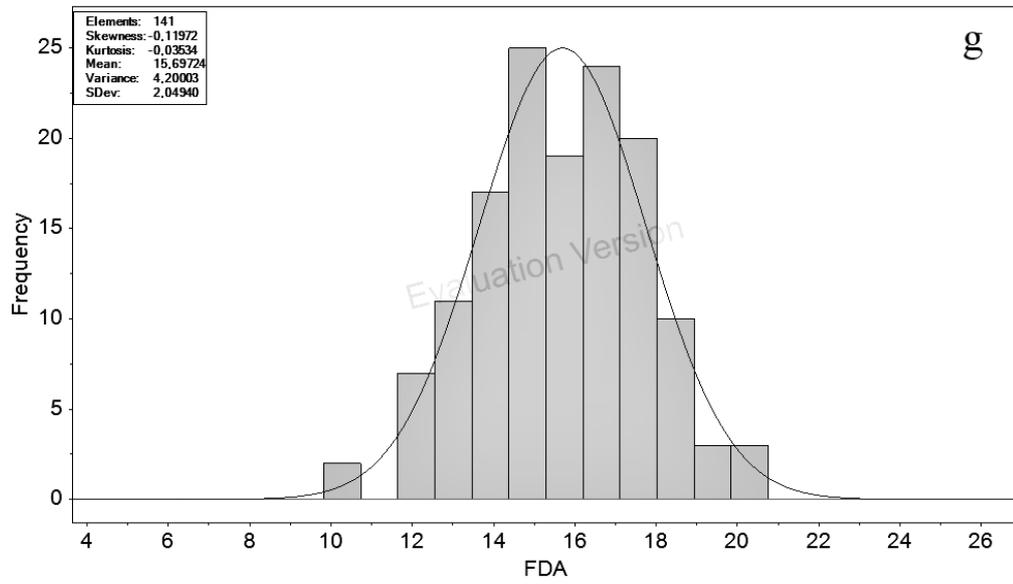
Com relação à validação das equações, recomenda-se aplicar a validação externa para consolidação dessas. No presente trabalho foi aplicada a validação interna, conhecida como *cross validation*, devido ao número de amostras disponíveis. Portanto, o próximo passo será a coleta de amostras, nas mesmas condições das que foram coletadas para construção do banco de calibração, para realização dessa validação.

7. ANEXOS

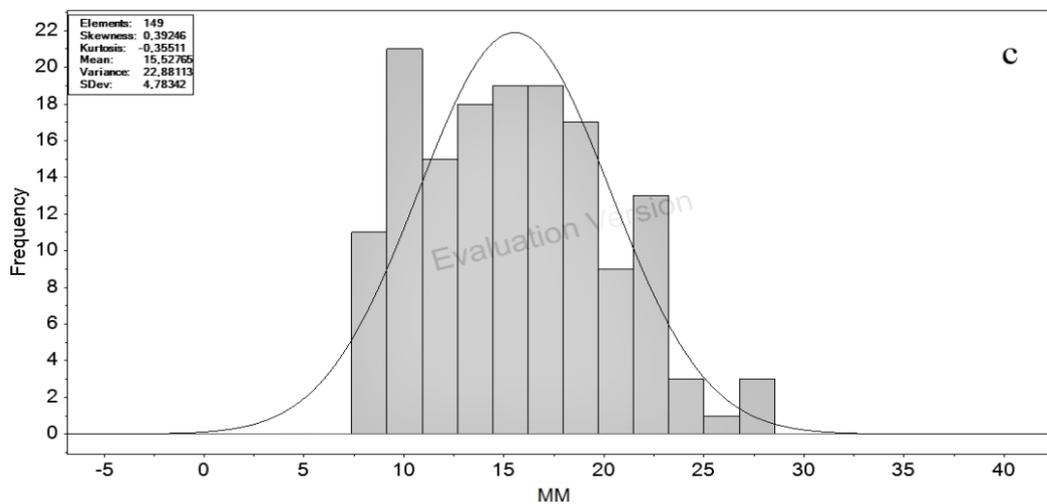
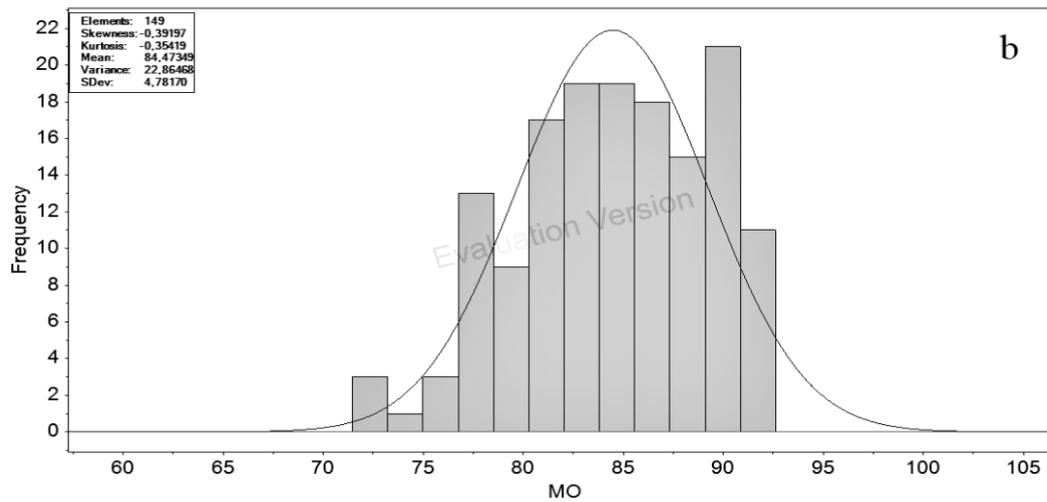
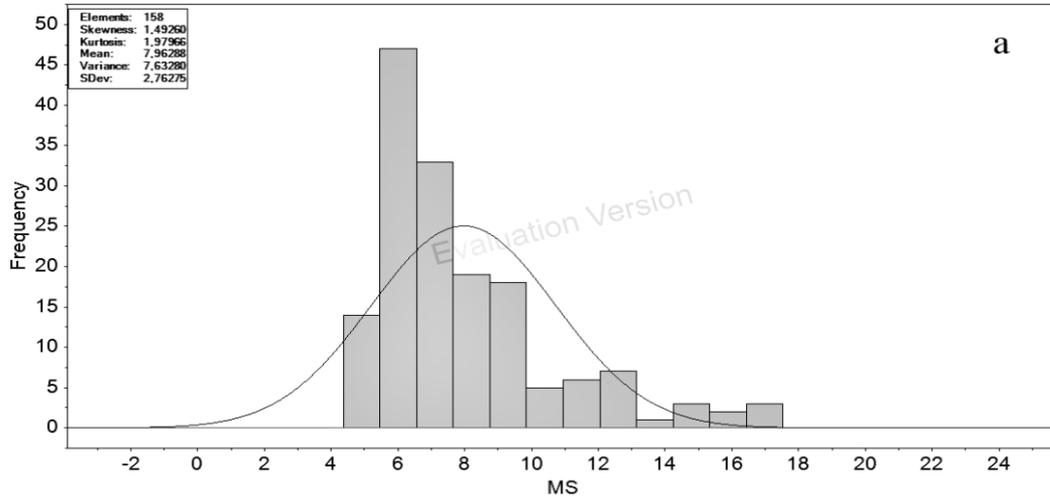
Anexo 1 – Histogramas dos resultados das análises de vagem de Algaroba: MS – matéria seca (a); MO – matéria orgânica (b); MM – matéria mineral (c); PB – proteína bruta (d); EE – extrato etéreo (e); FDN – fibra em detergente neutro (f); FDA – fibra em detergente ácido (g); HEM – hemicelulose (h); DIVMS – digestibilidade *in vitro* da matéria seca (i).

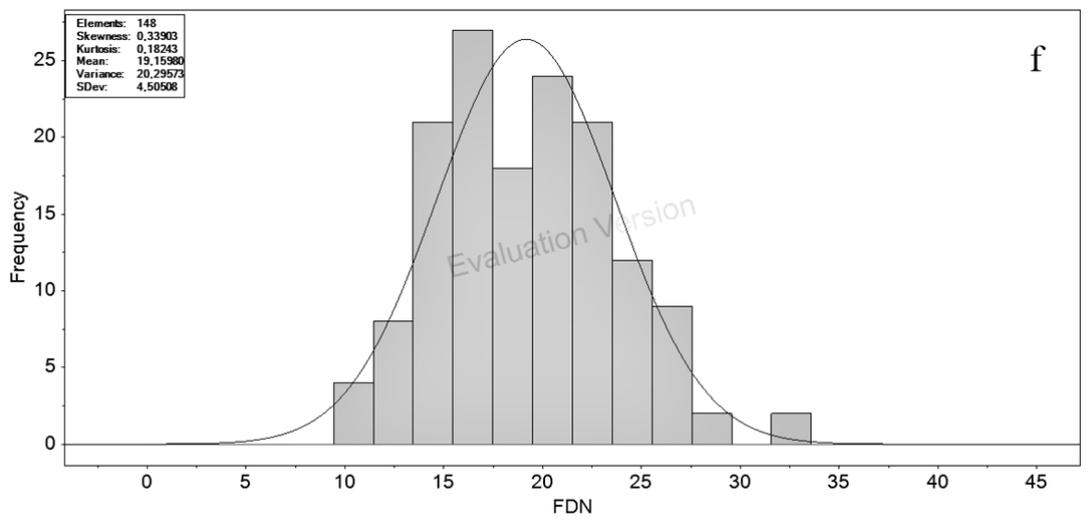
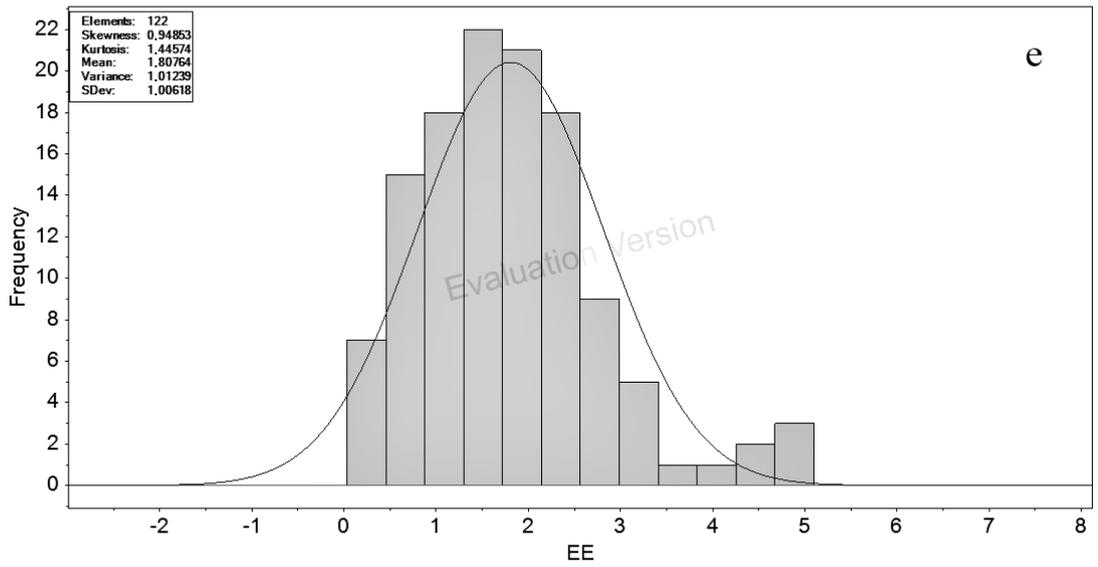
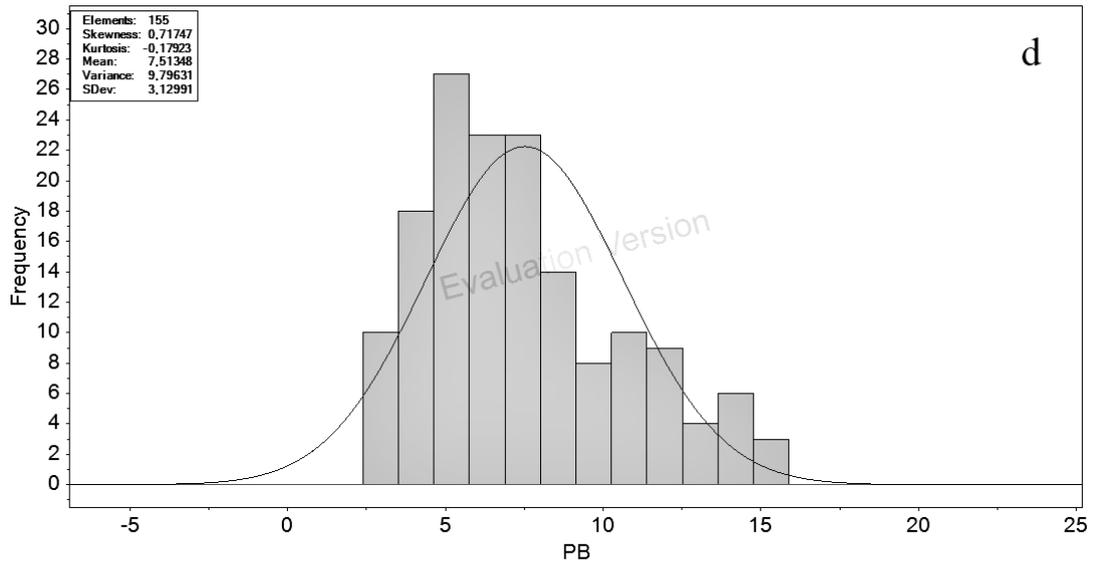


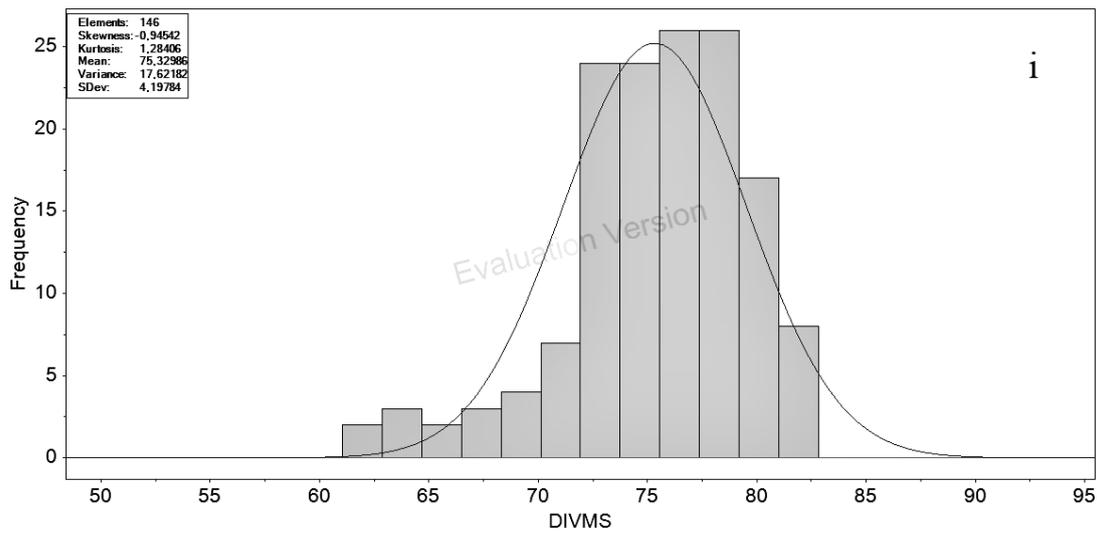
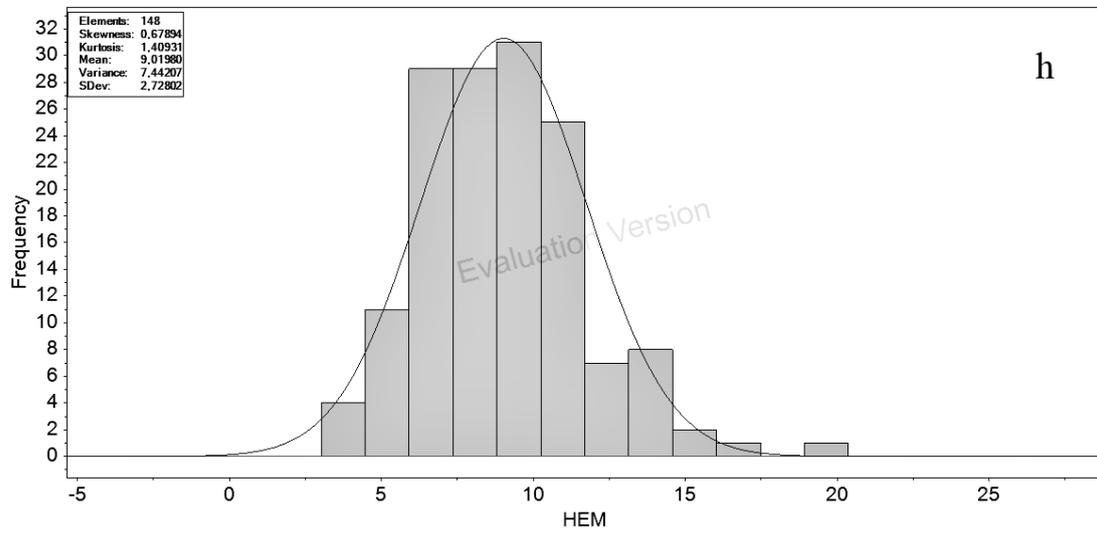
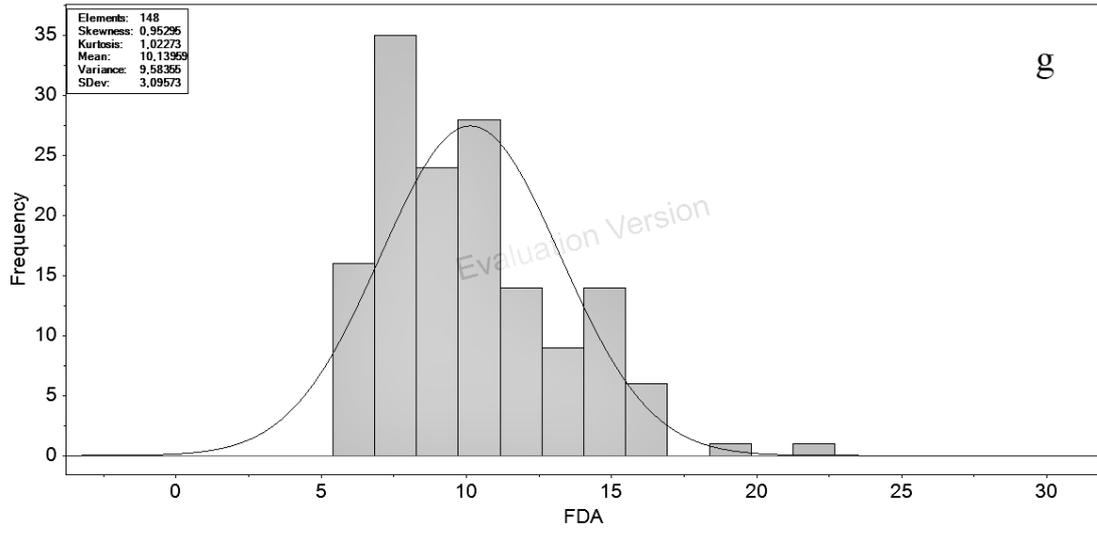




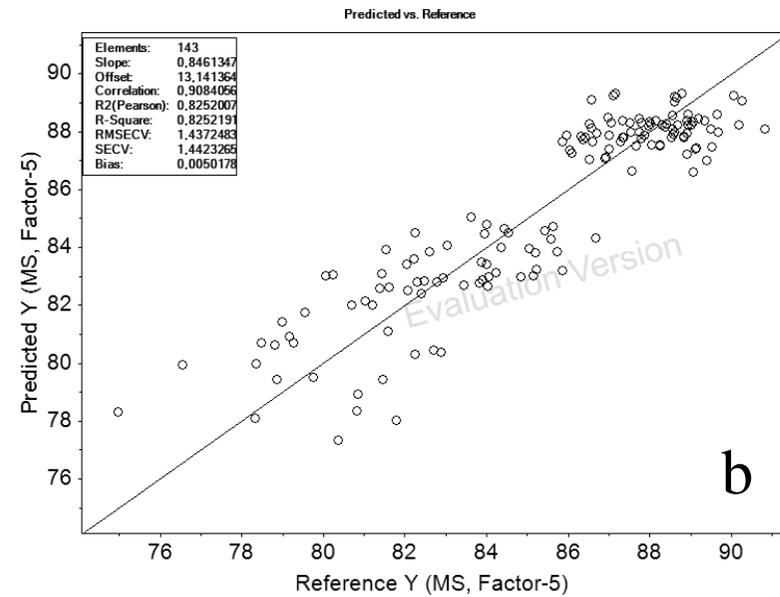
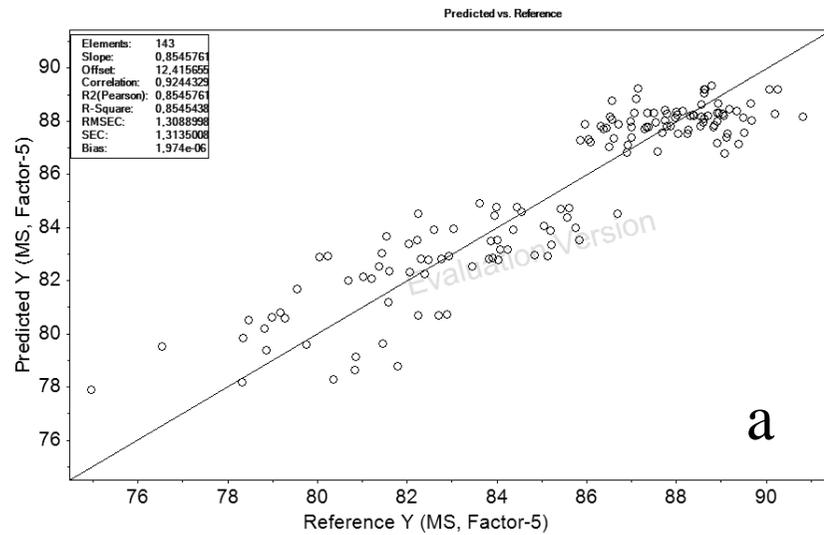
Anexo 2 – Histogramas dos resultados das análises de palma forrageira: MS – matéria seca (a); MO – matéria orgânica (b); MM – matéria mineral (c); PB – proteína bruta (d); EE – extrato etéreo (e); FDN – fibra em detergente neutro (f); FDA – fibra em detergente ácido (g); HEM – hemicelulose (h); DIVMS – digestibilidade *in vitro* da matéria seca (i).

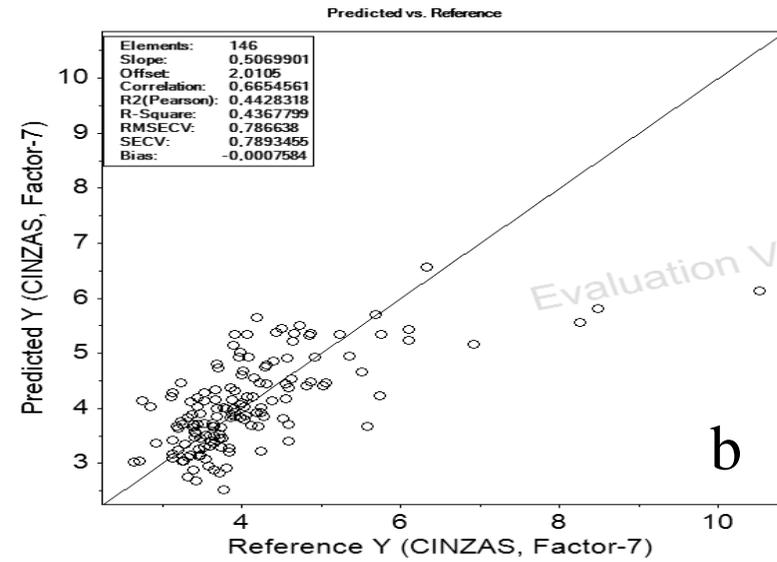
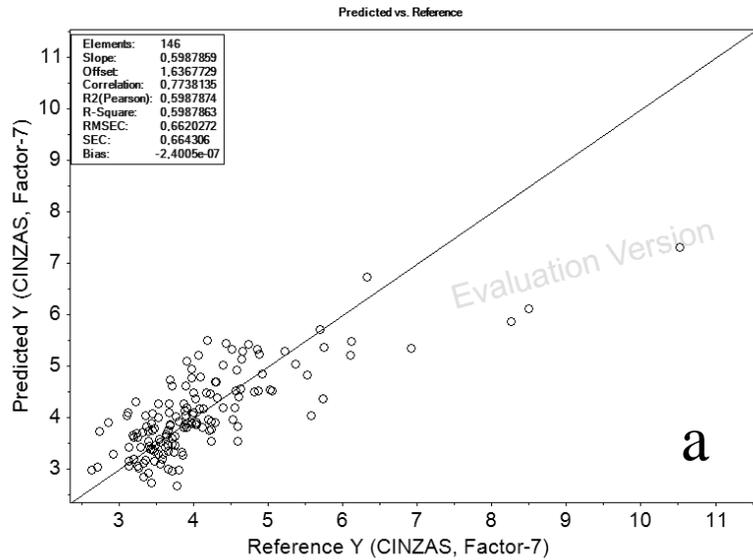
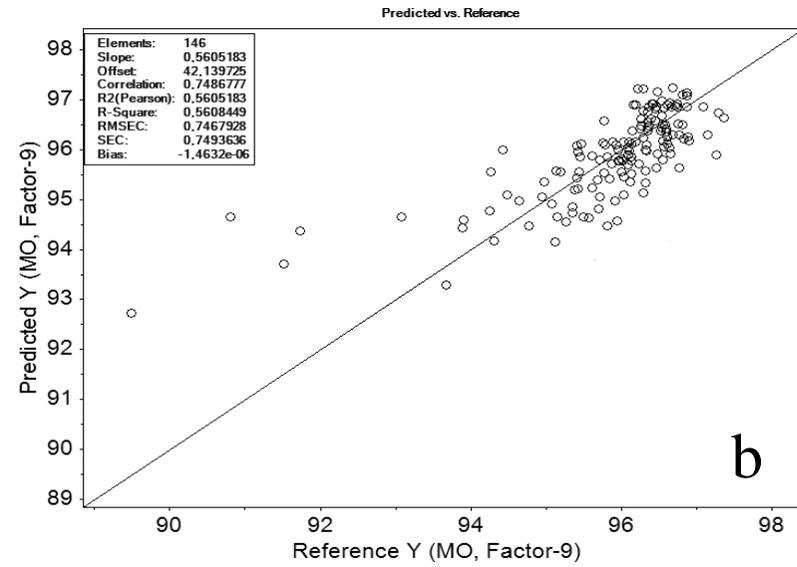
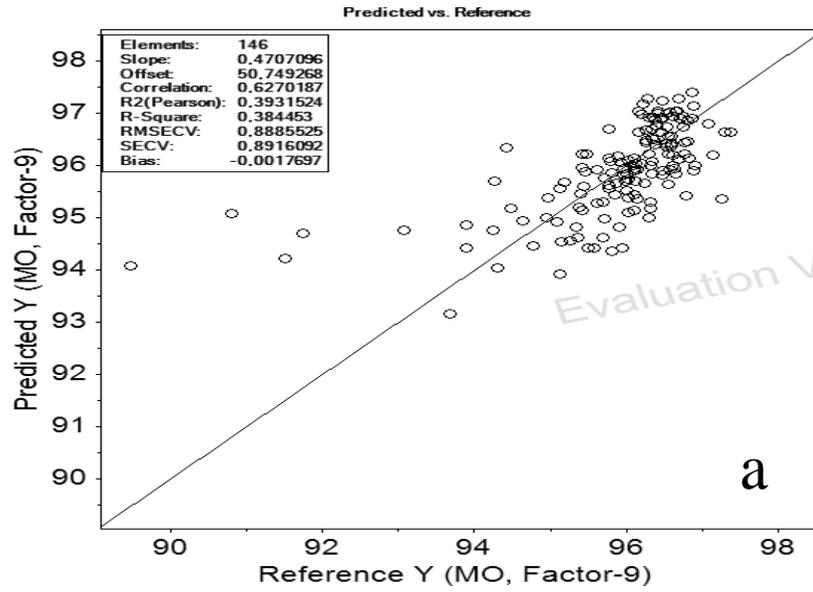


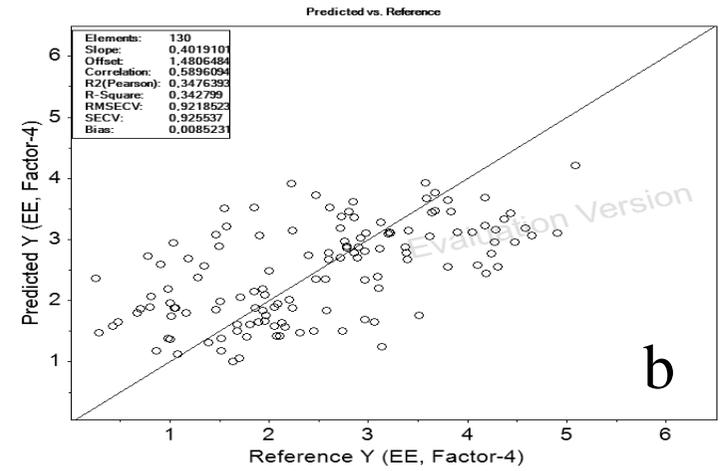
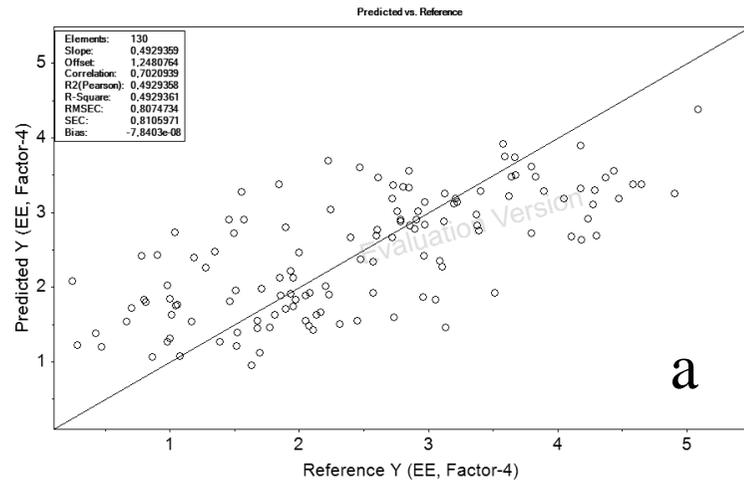
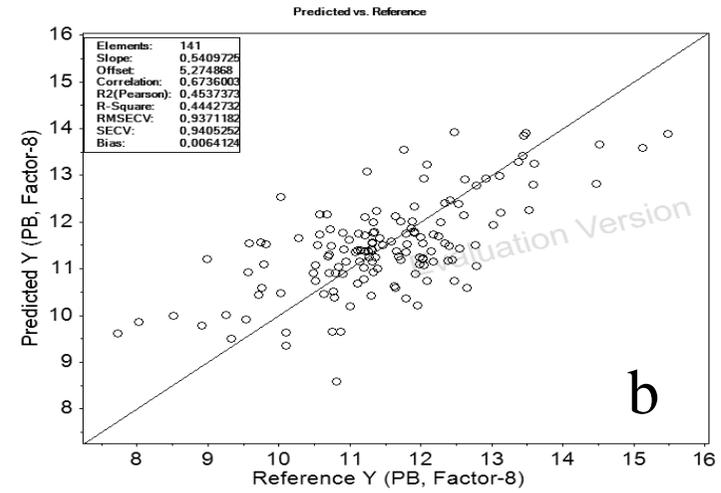
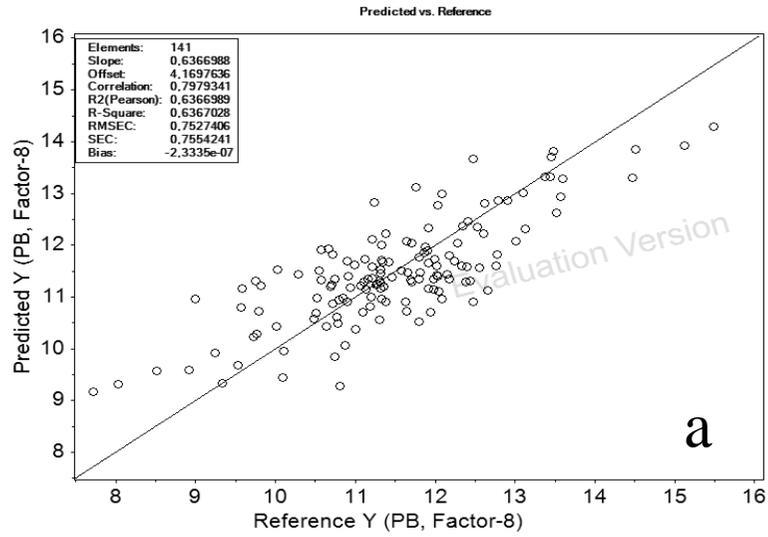


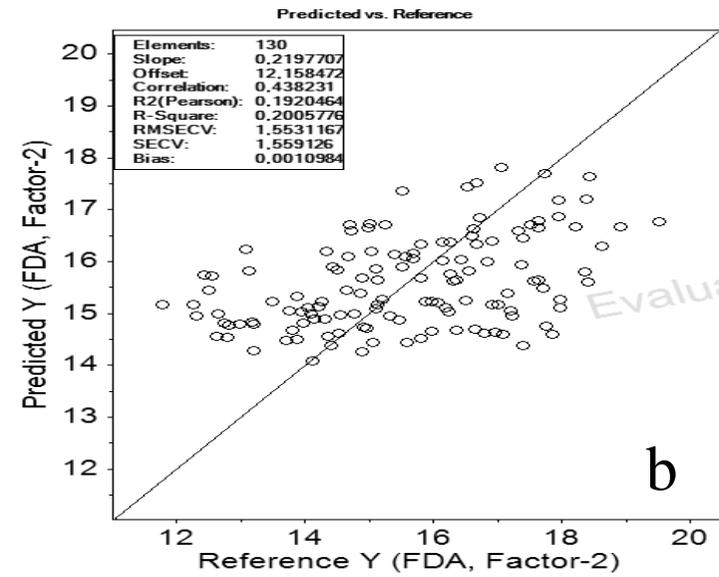
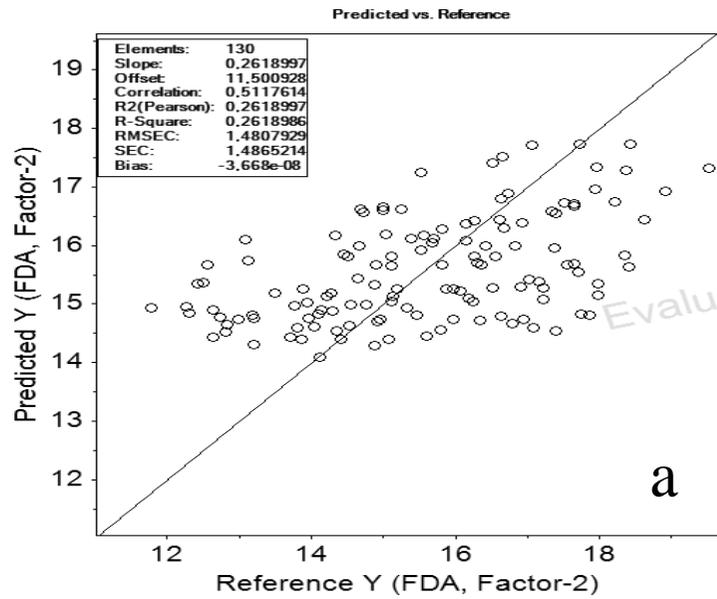
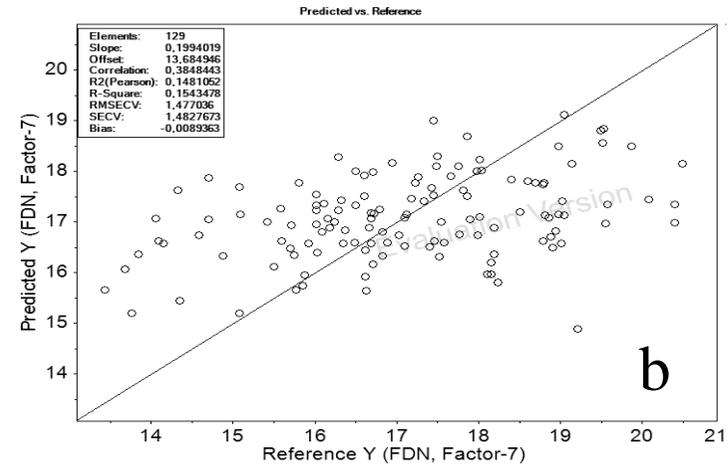
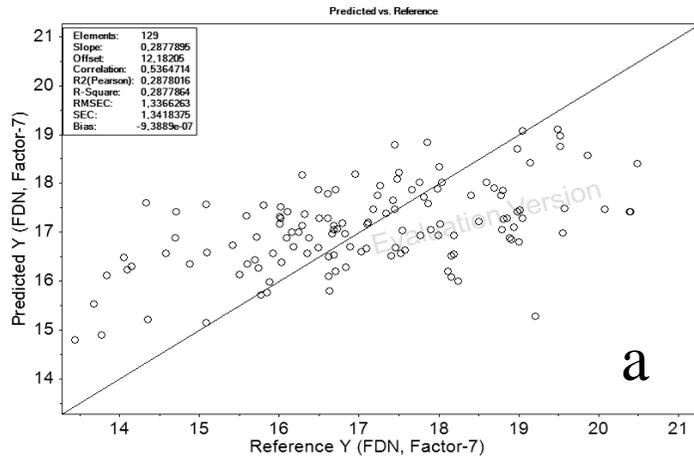


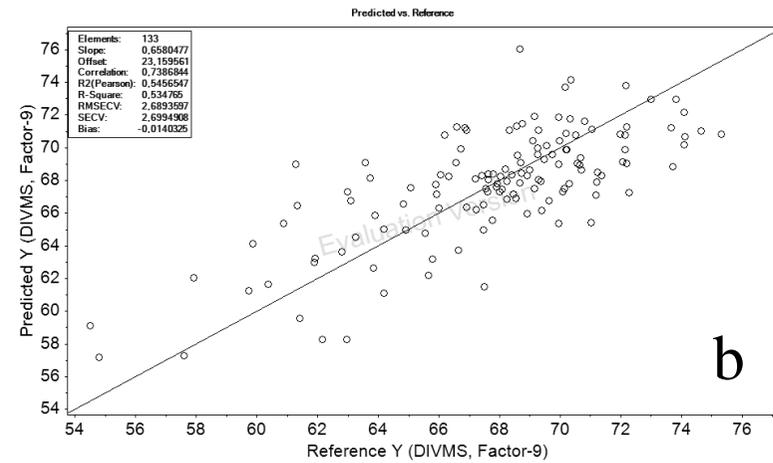
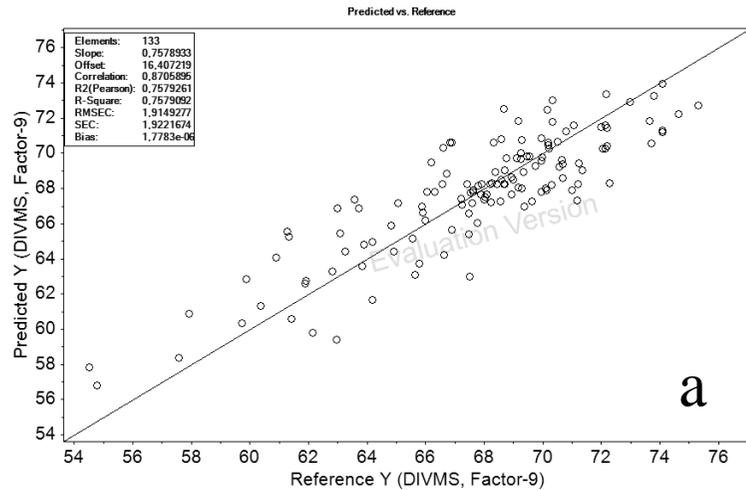
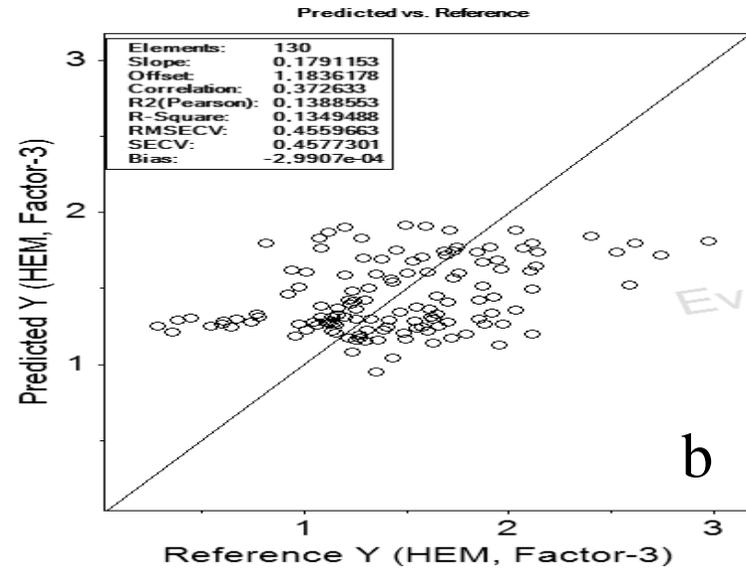
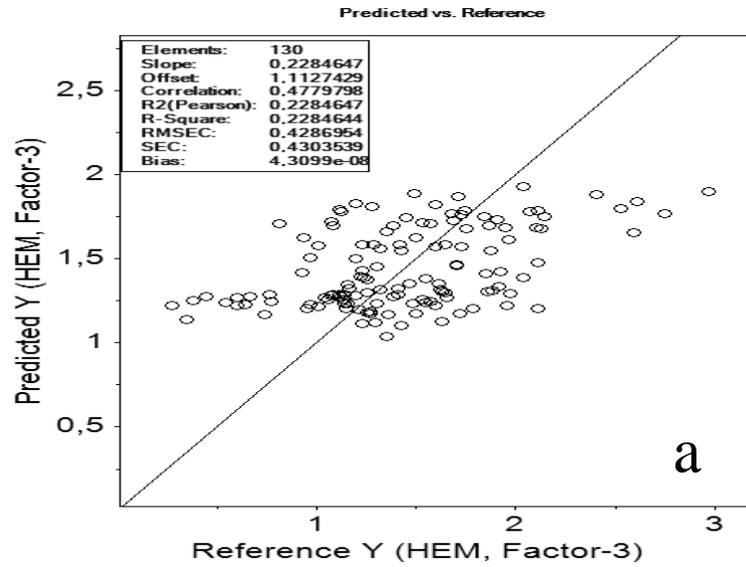
Anexo 2 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra solúvel em detergente neutro (FDN), fibra solúvel em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) e digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de vagem de algaroba *in natura* (Perten). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).



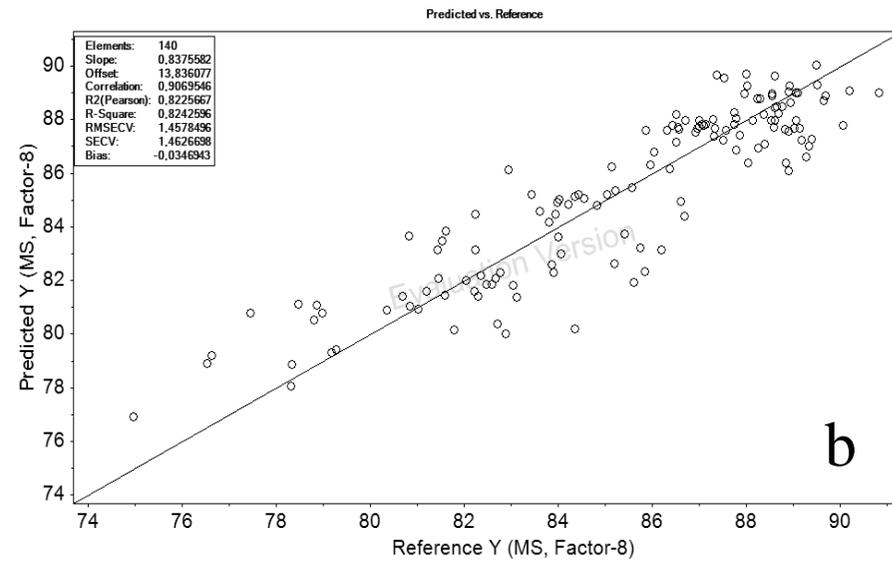
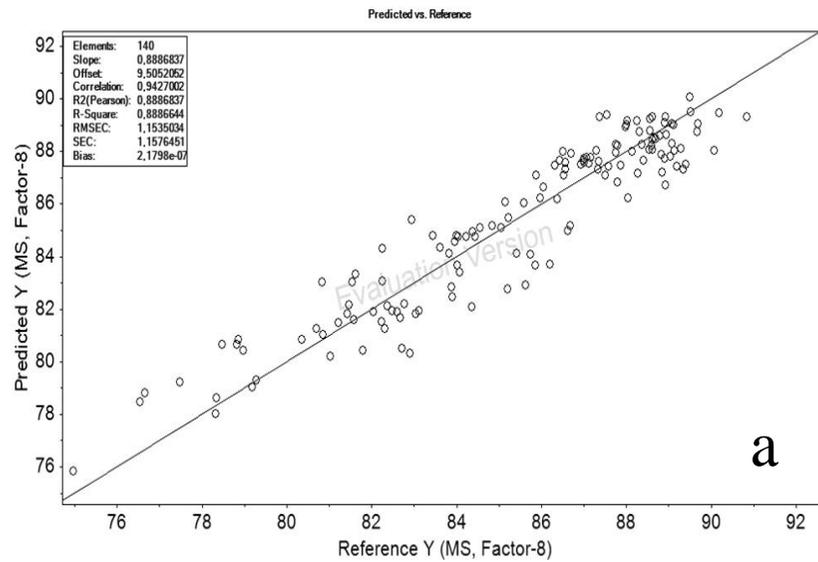


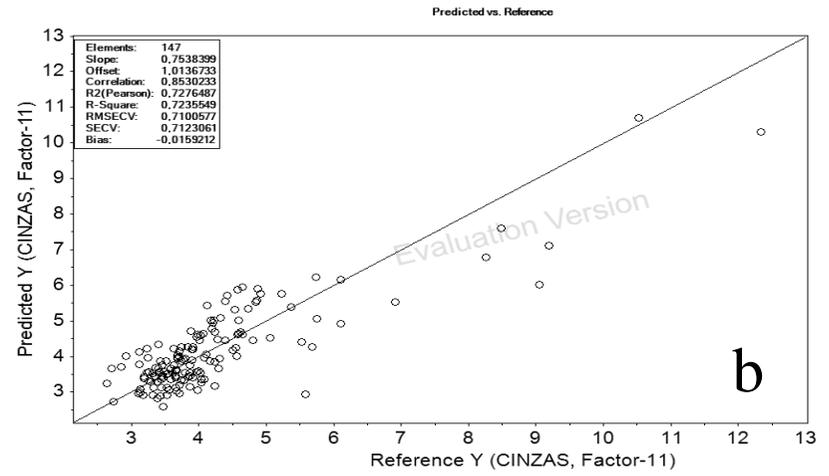
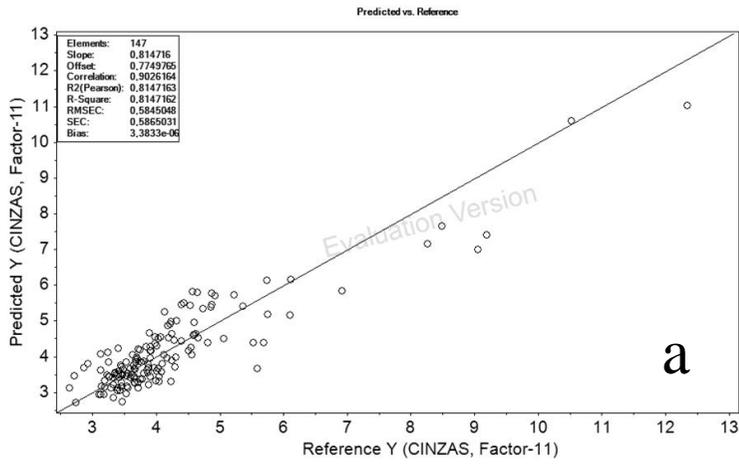
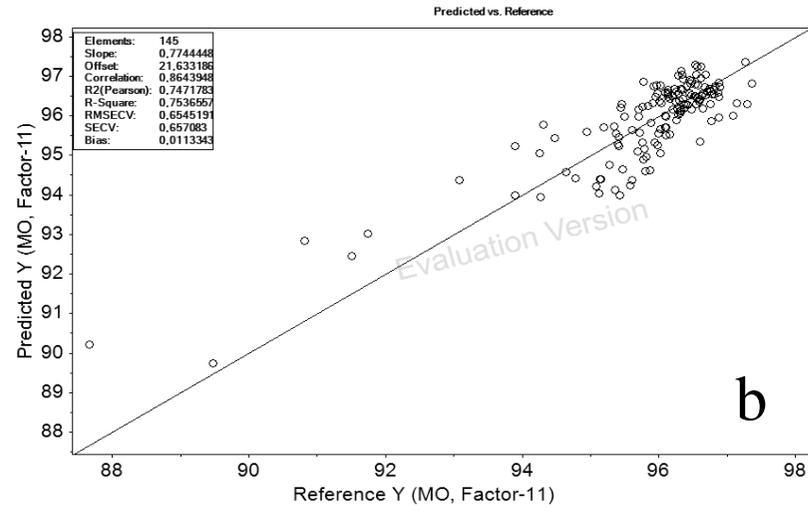
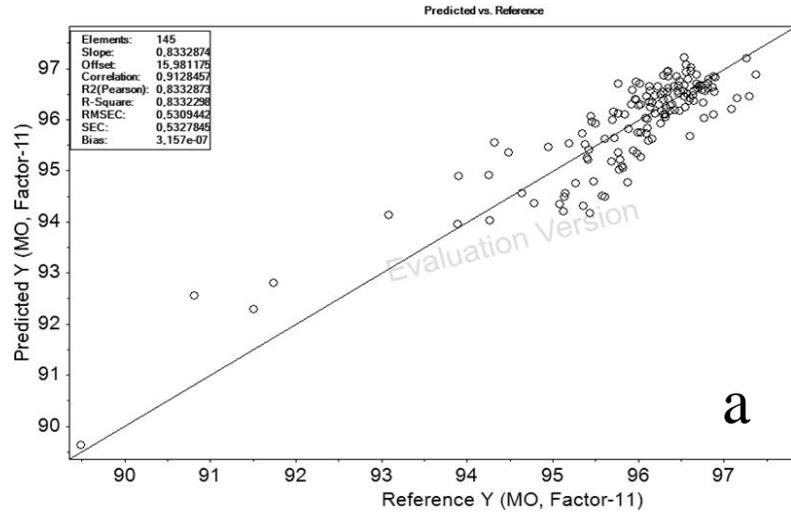


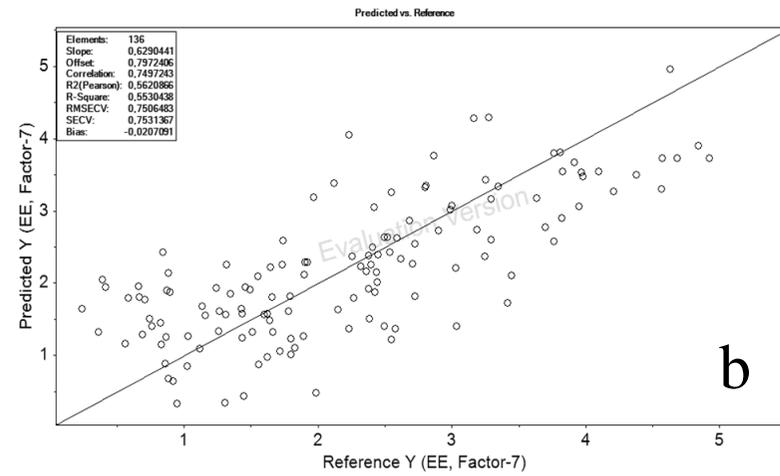
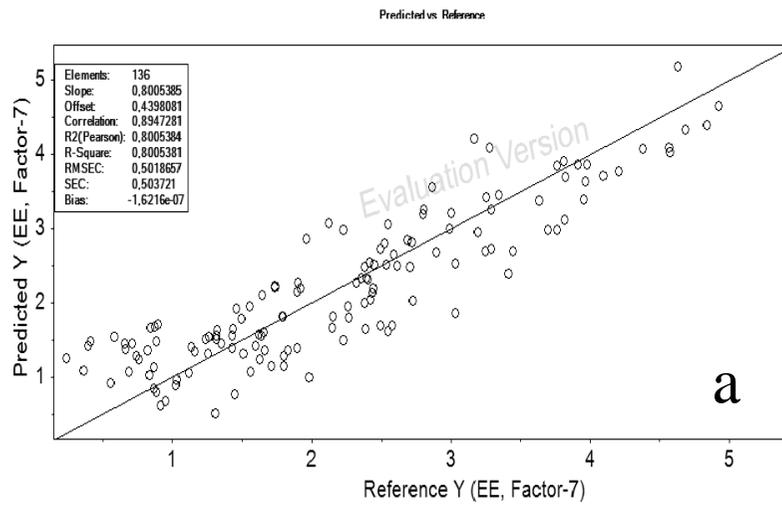
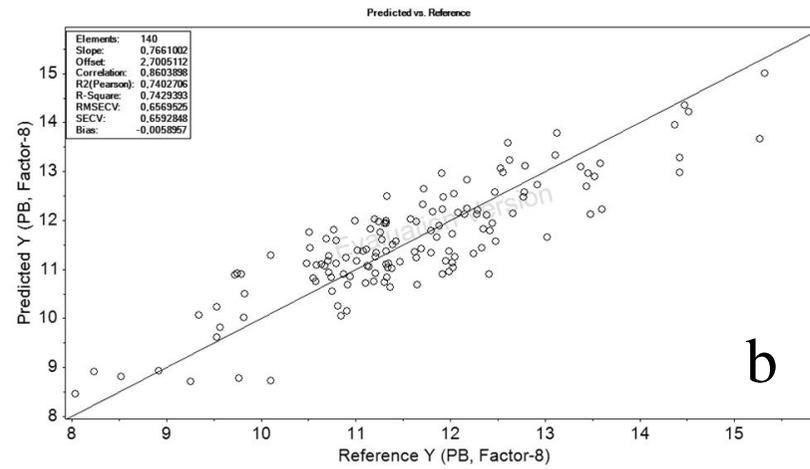
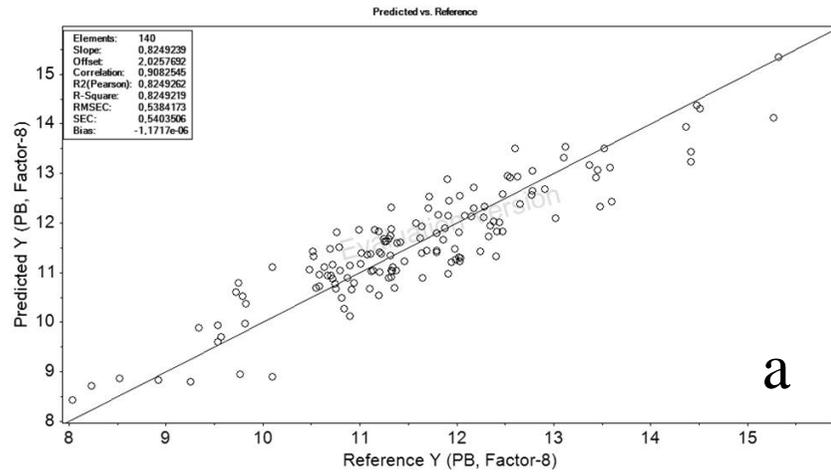


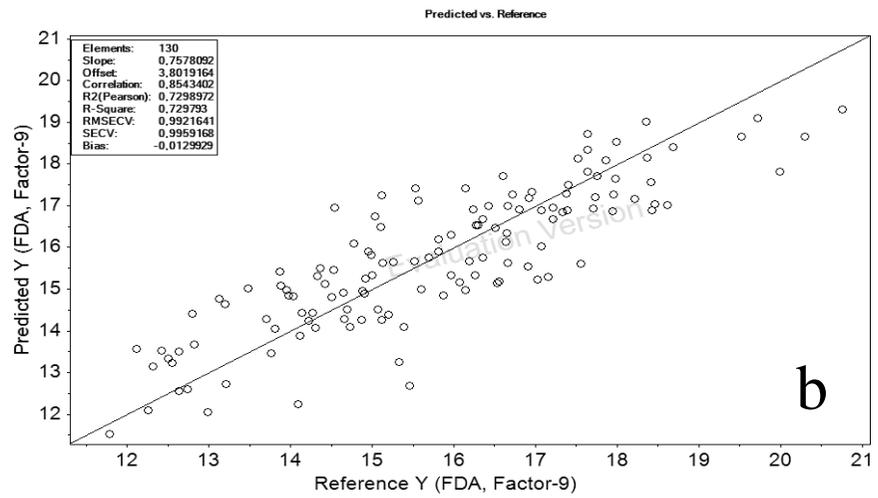
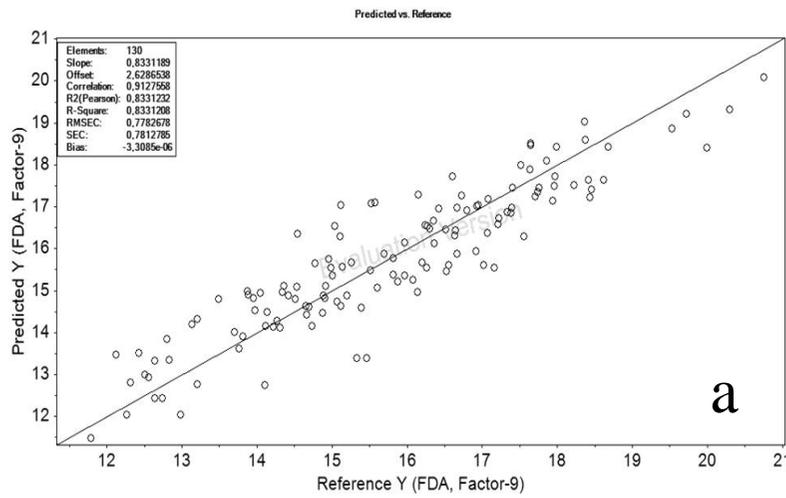
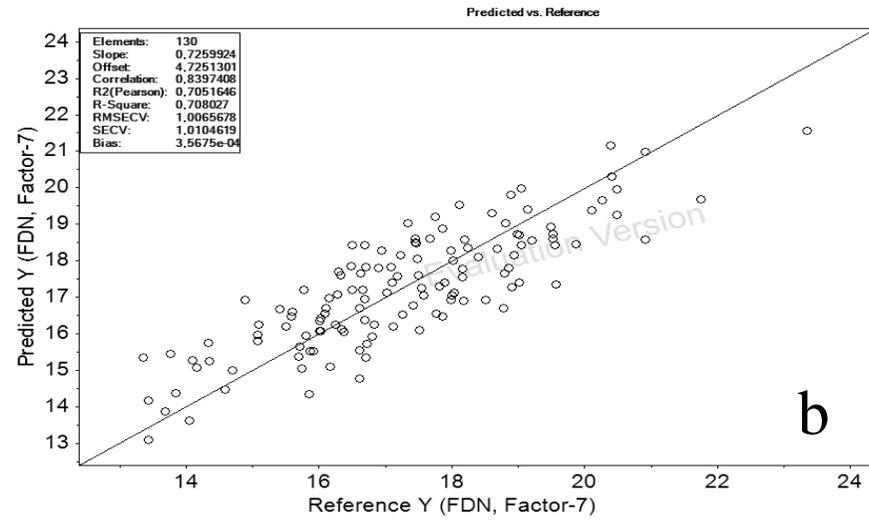
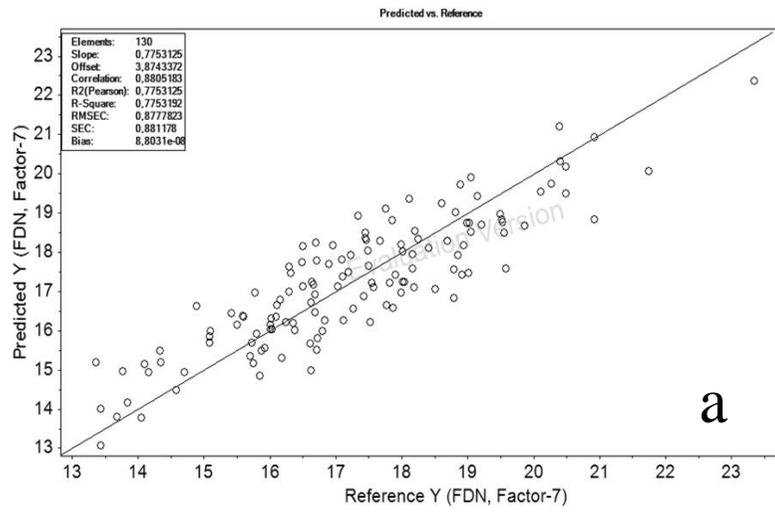


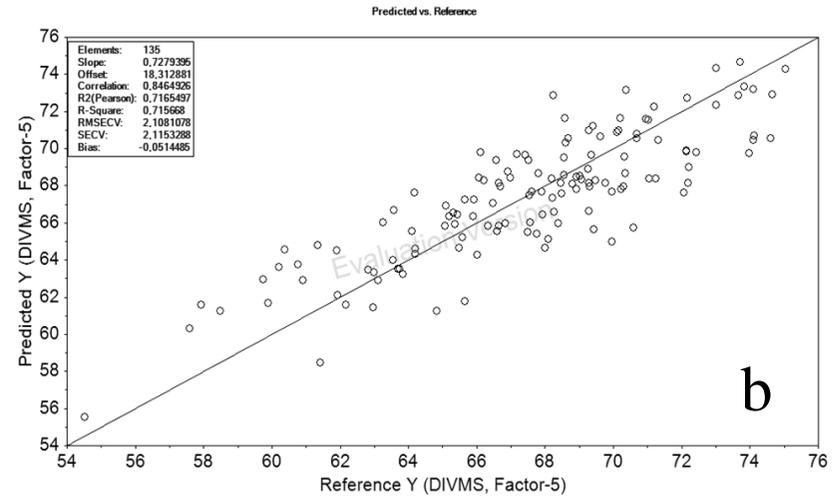
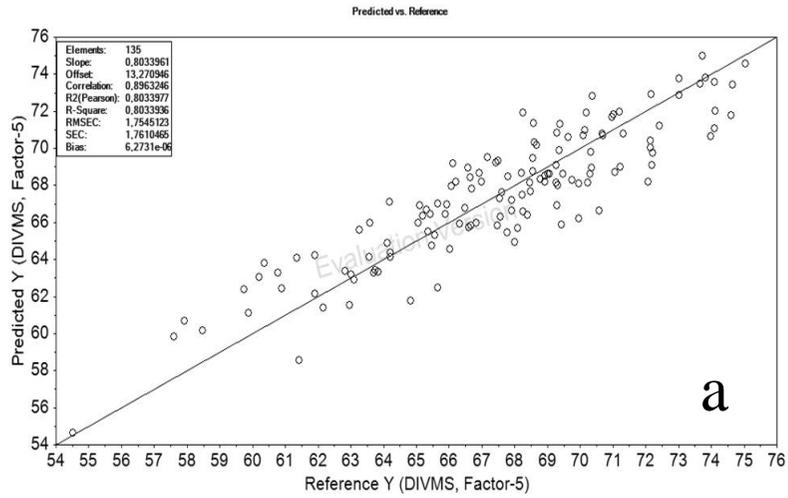
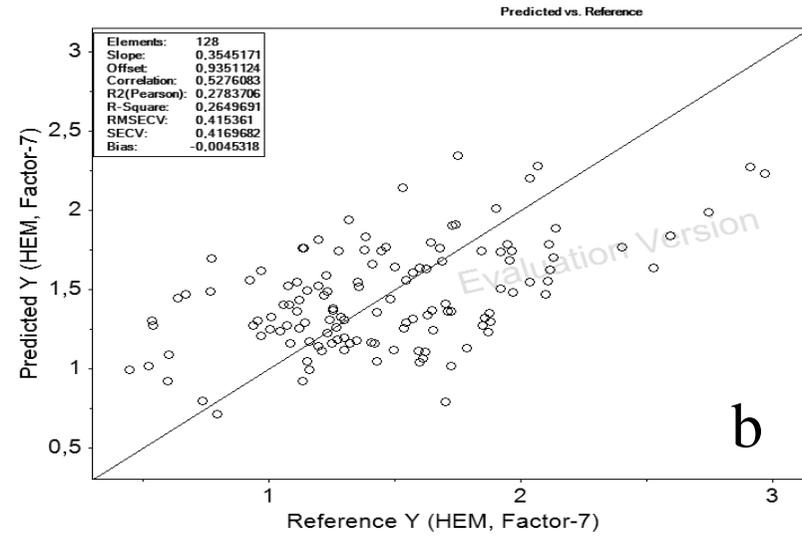
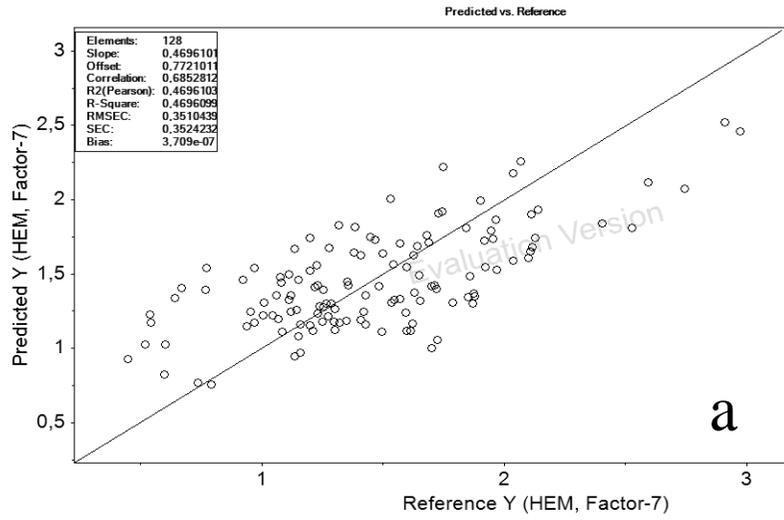
Anexo 3 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) E digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de vagem de algaroba pré-seca e moída (Perten). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).



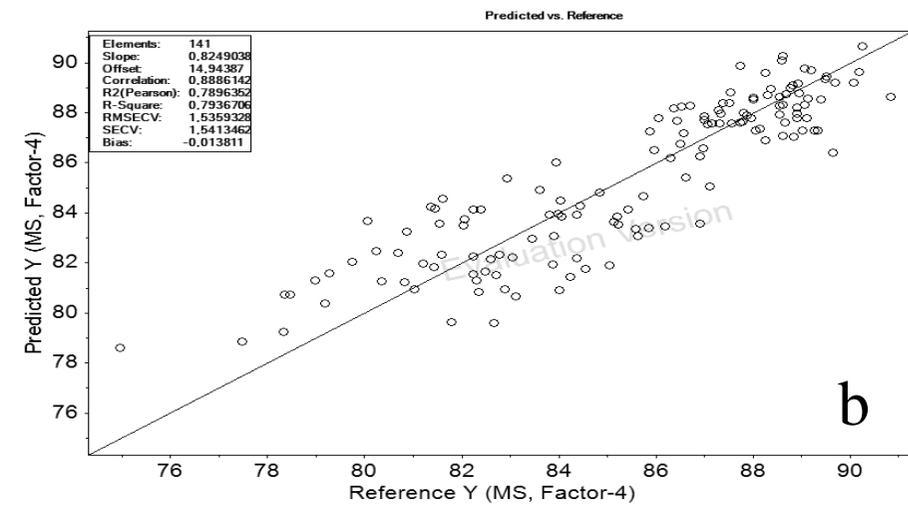
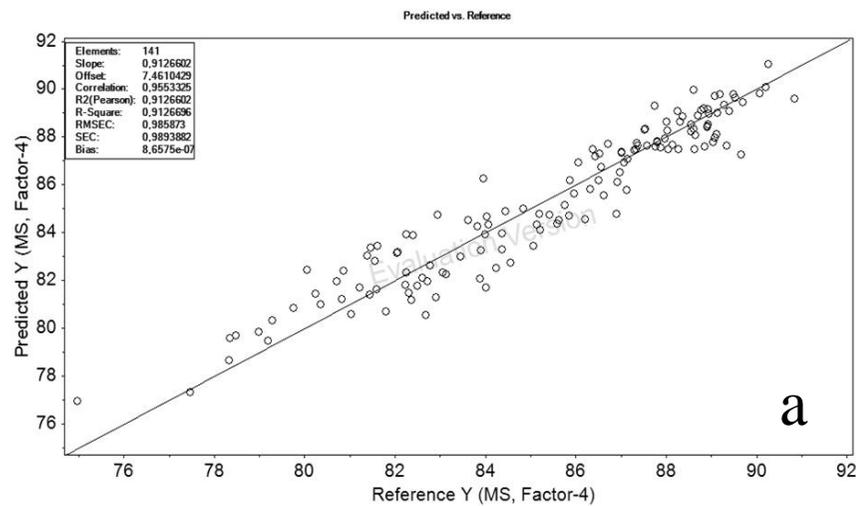


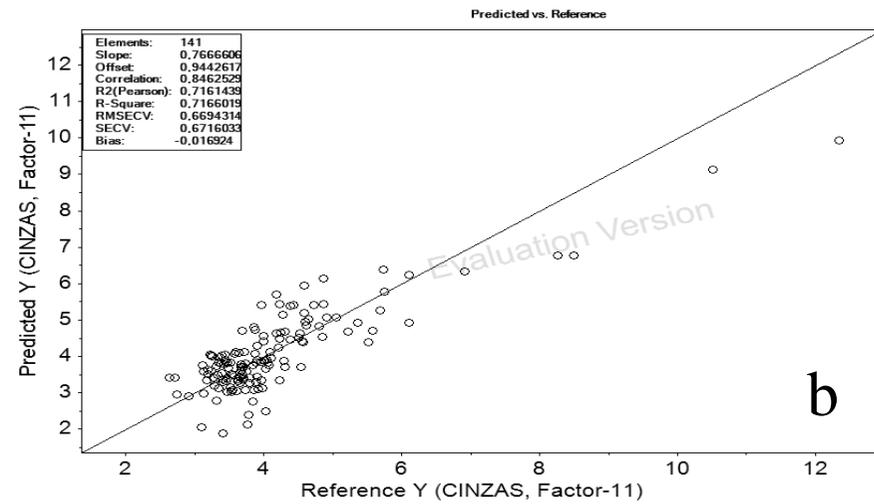
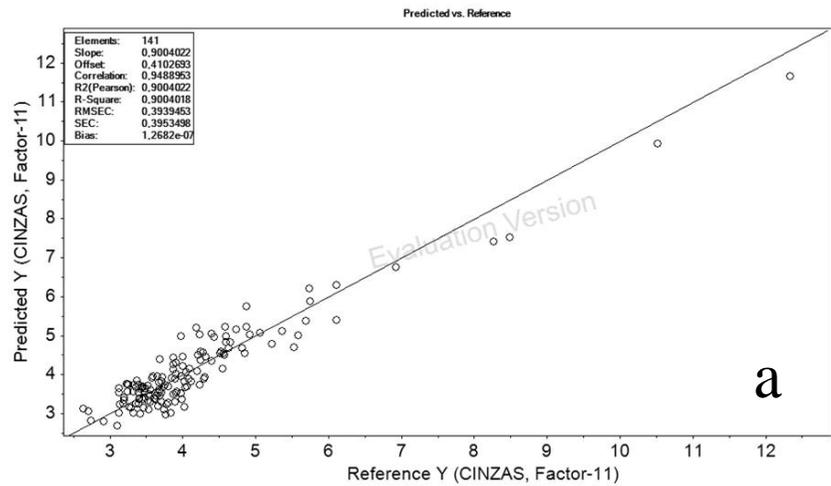
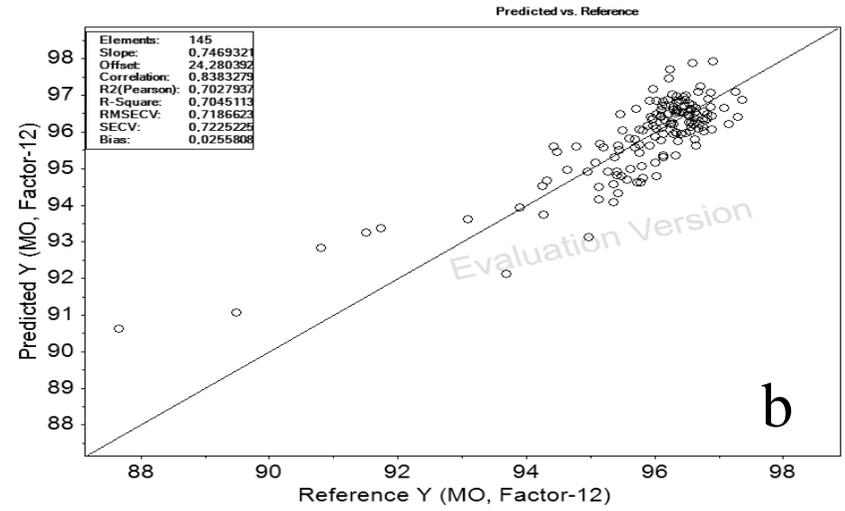
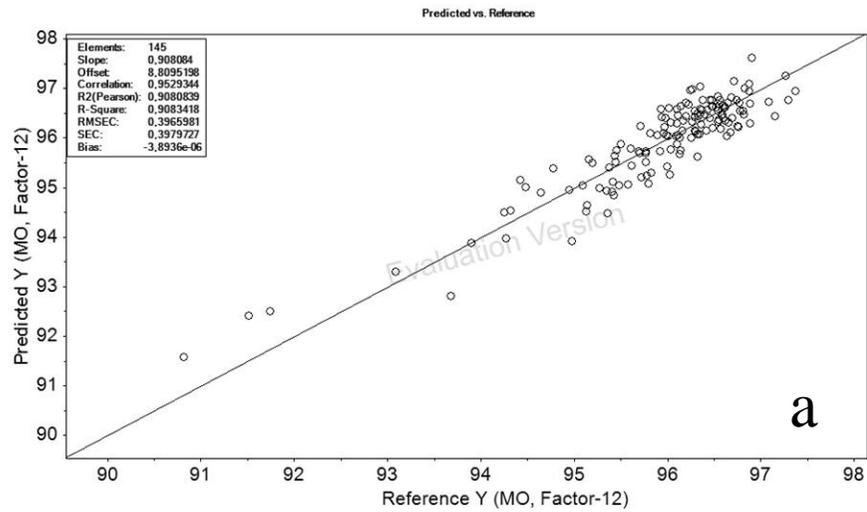


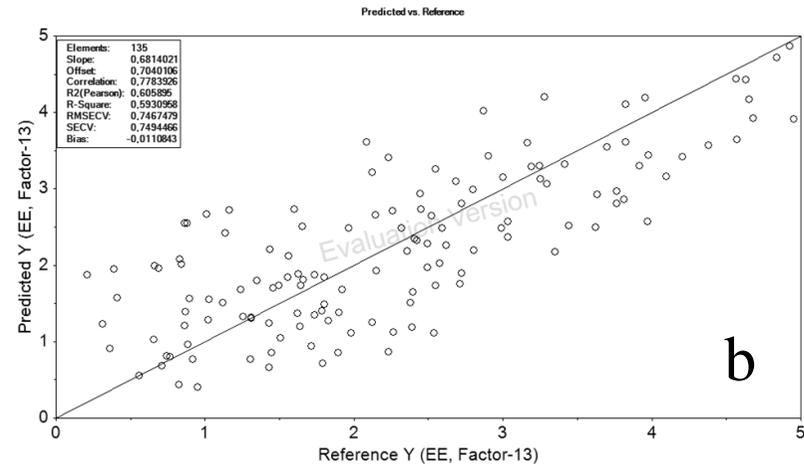
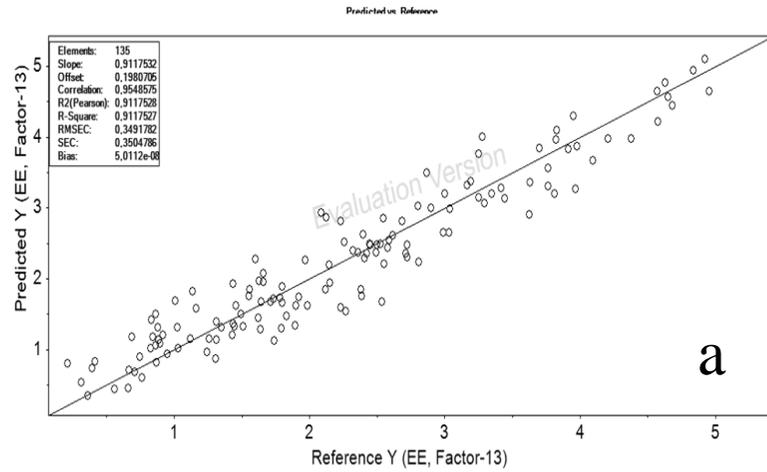
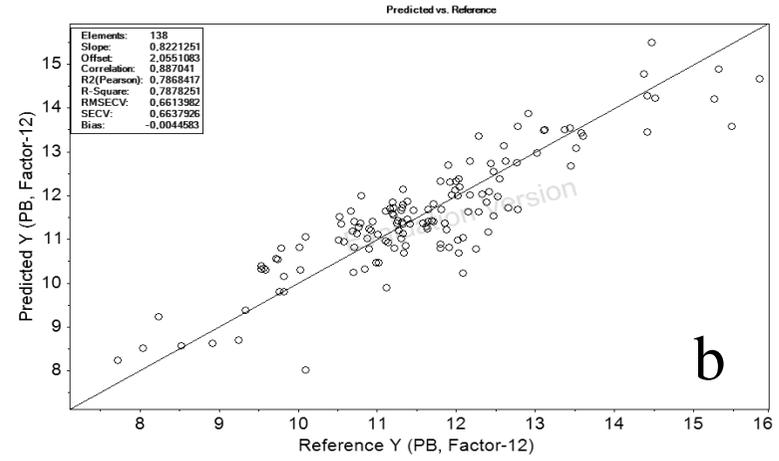
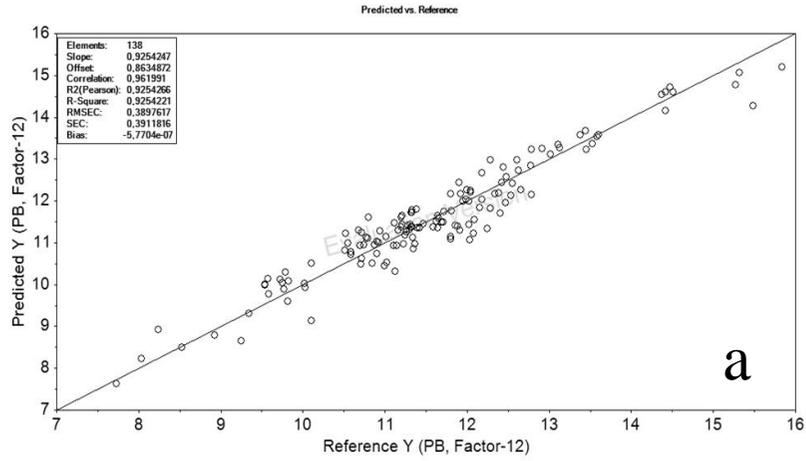


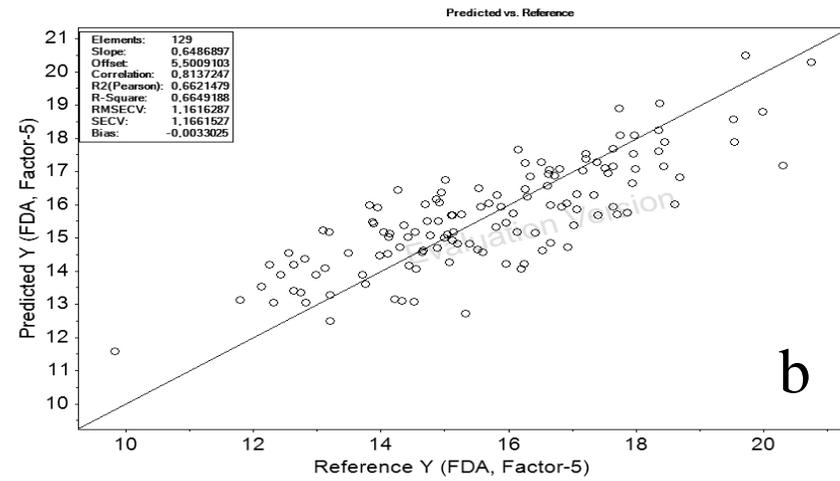
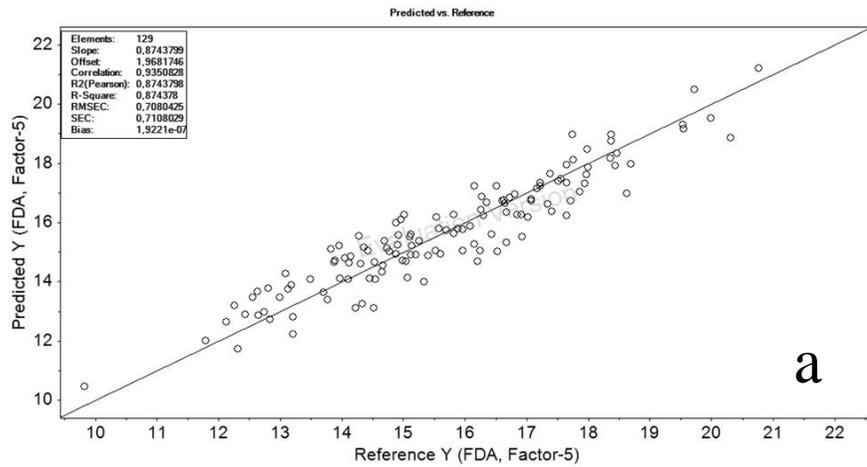
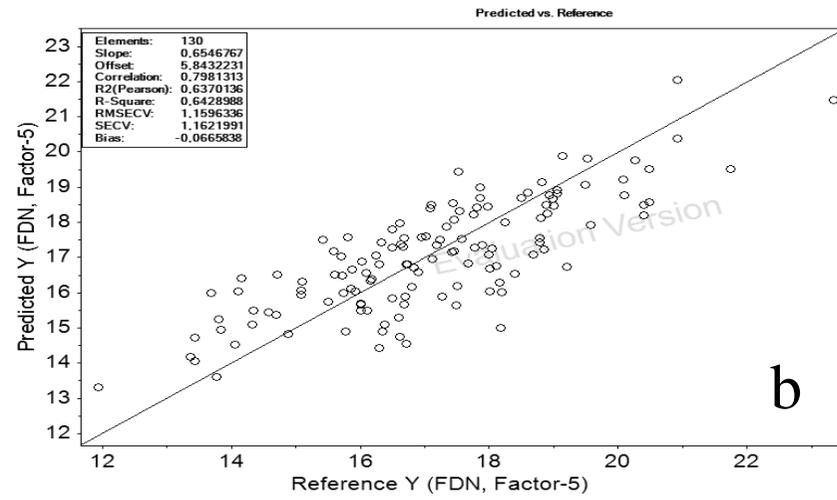
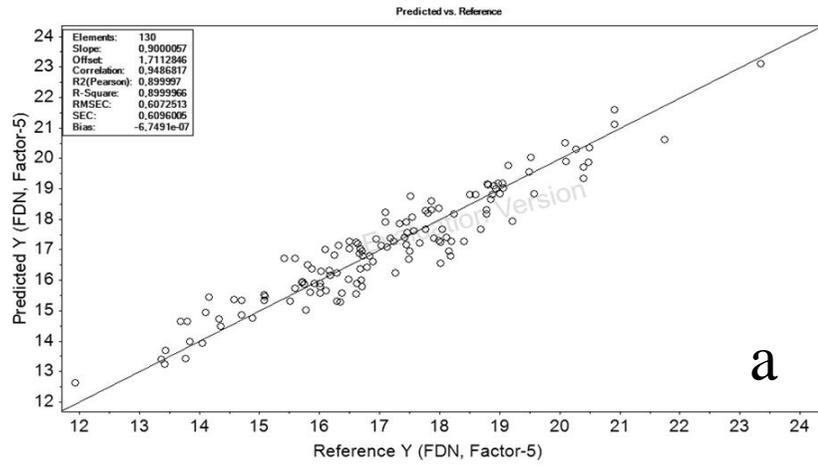


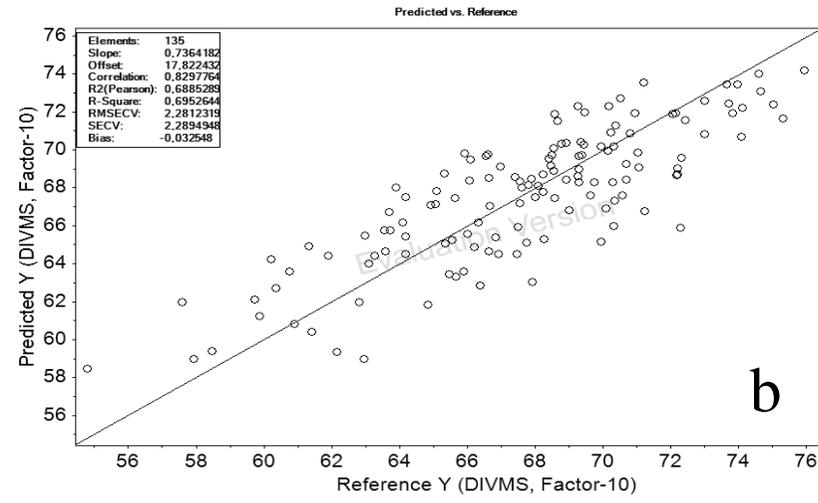
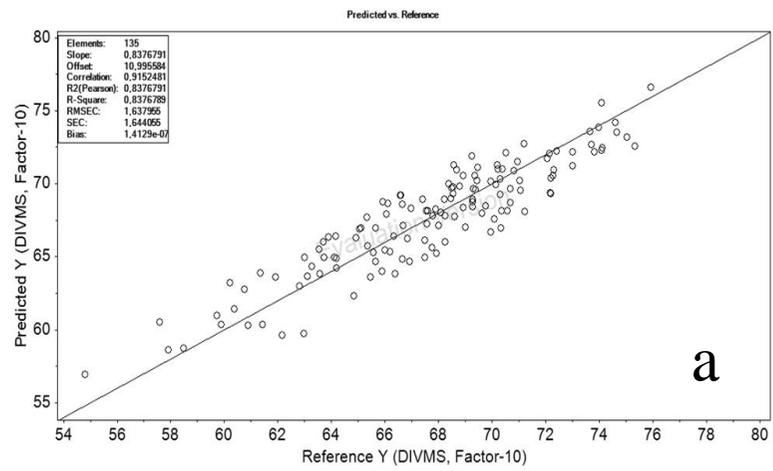
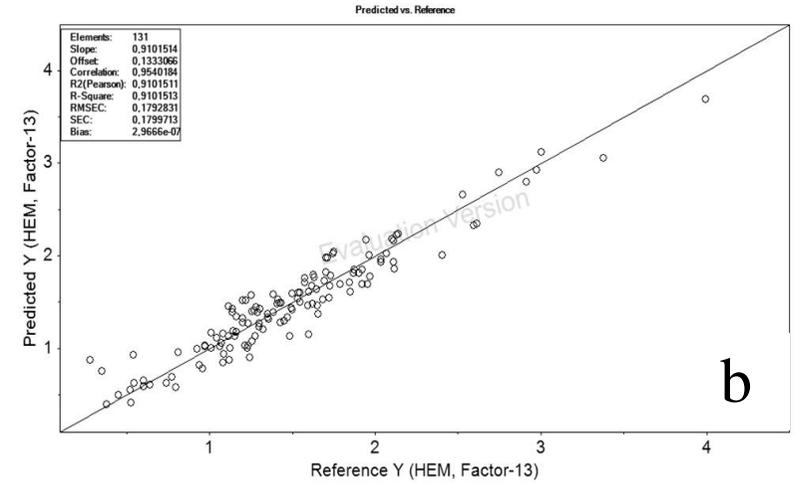
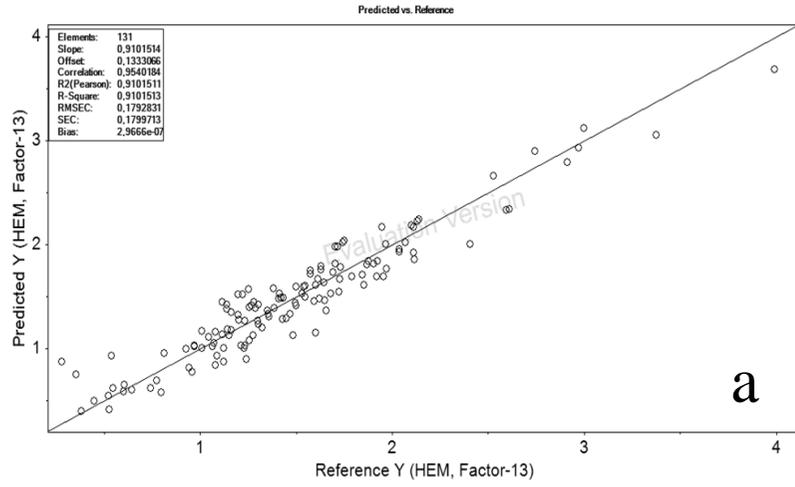
Anexo 4 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) E digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de vagem de algaroba pré-seca e moída (FOSS). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).



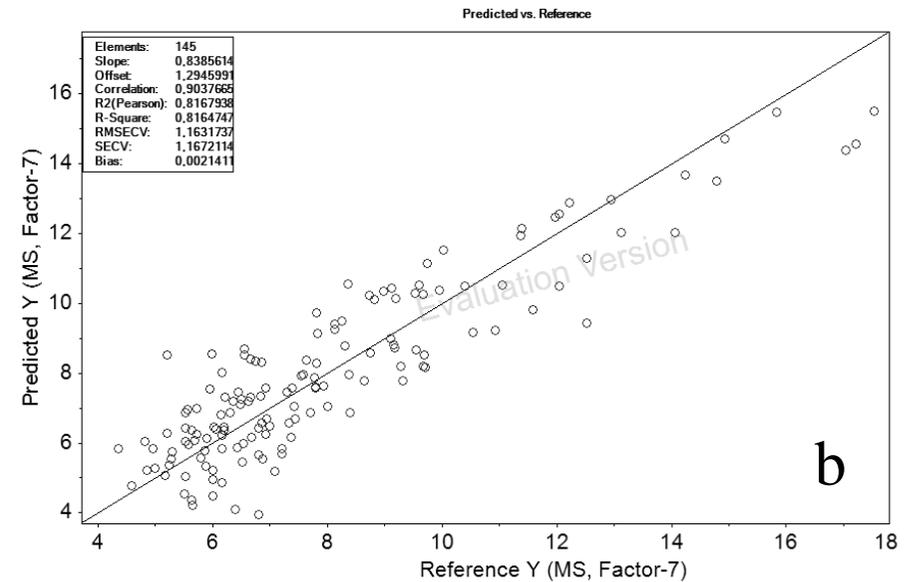
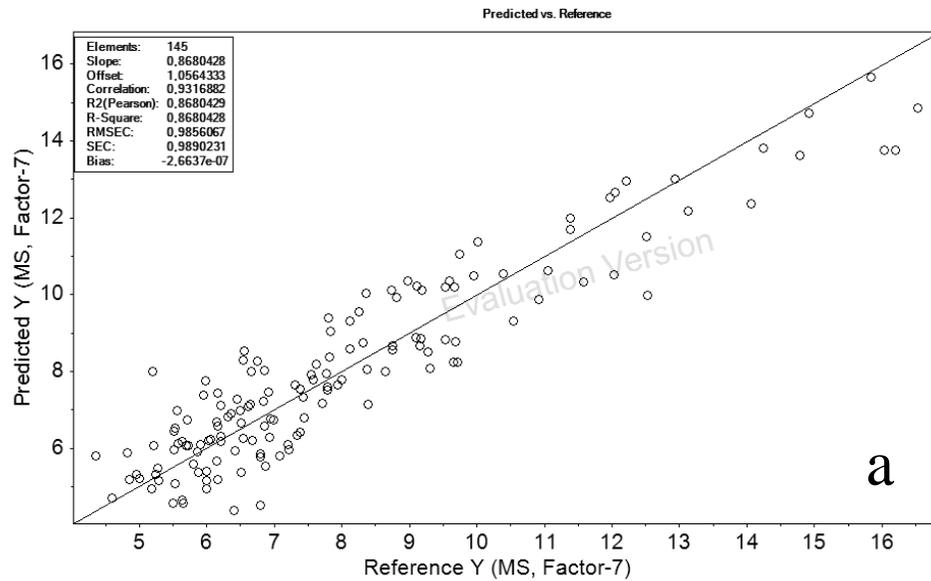


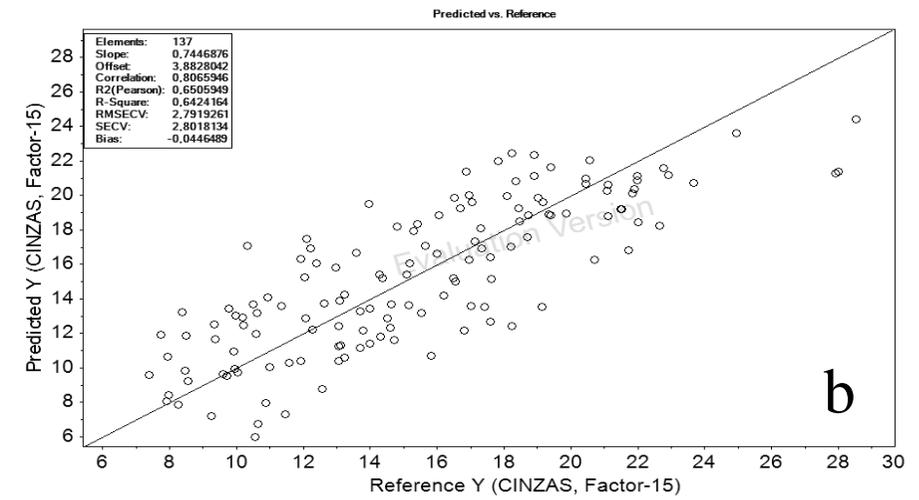
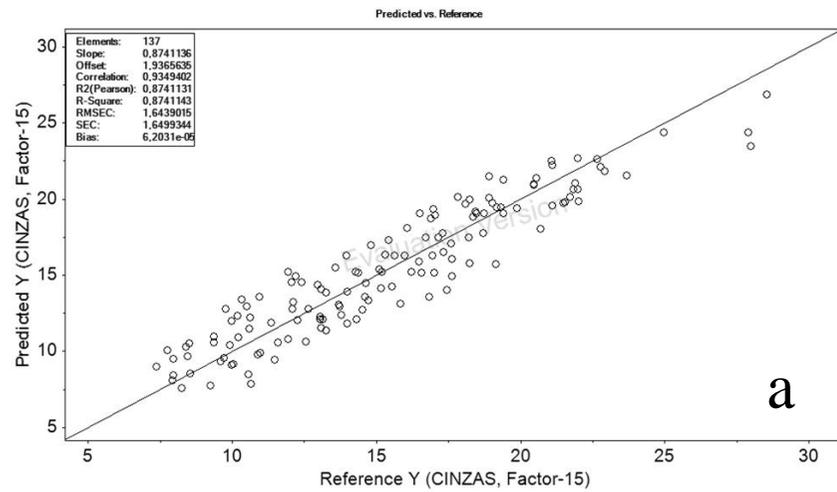
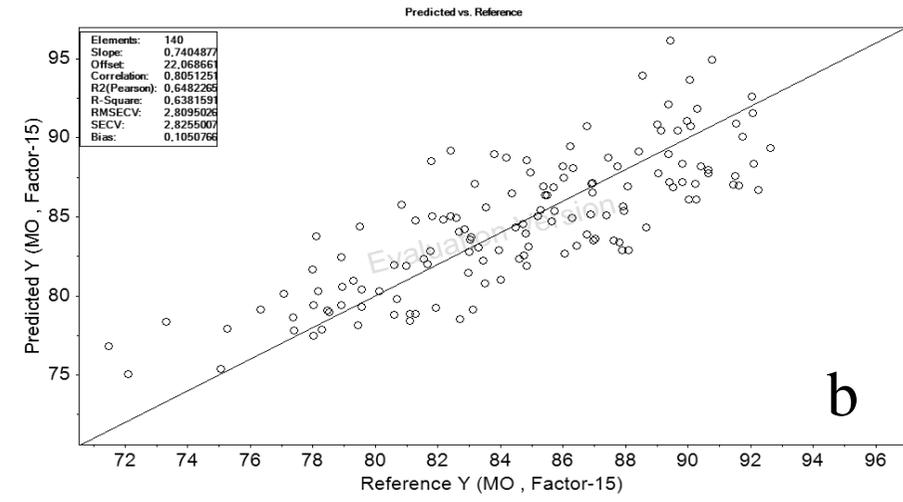
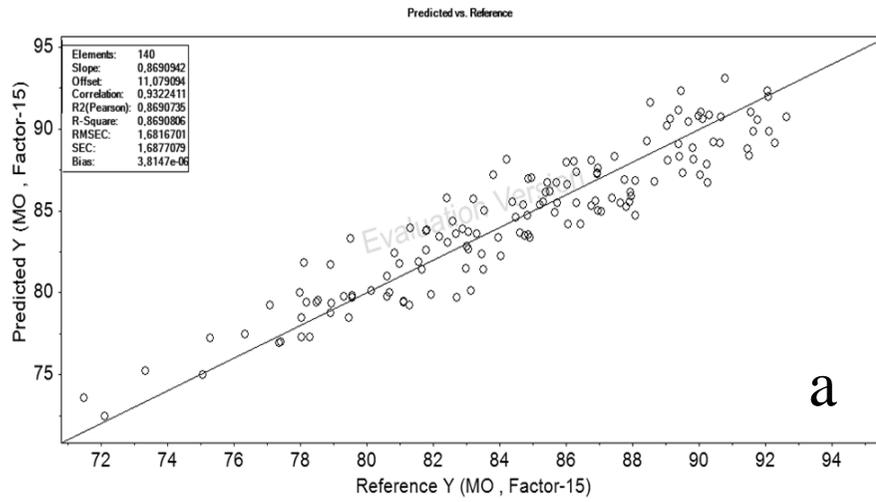


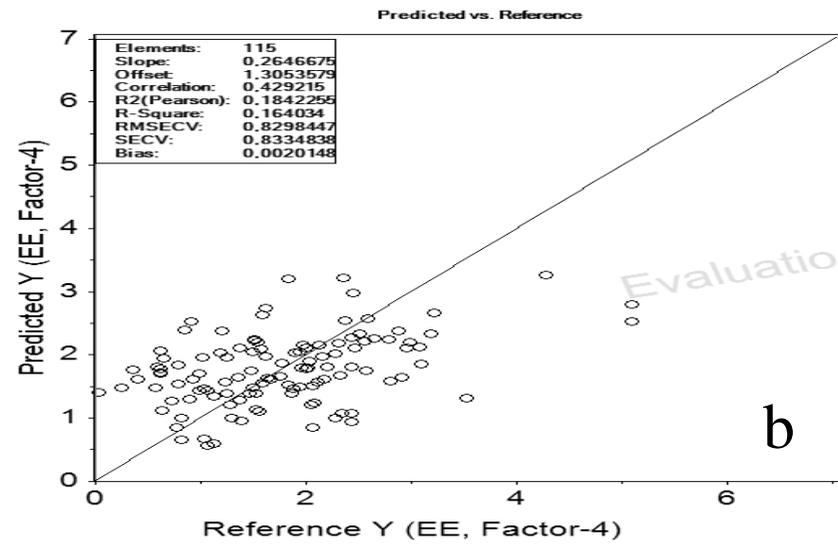
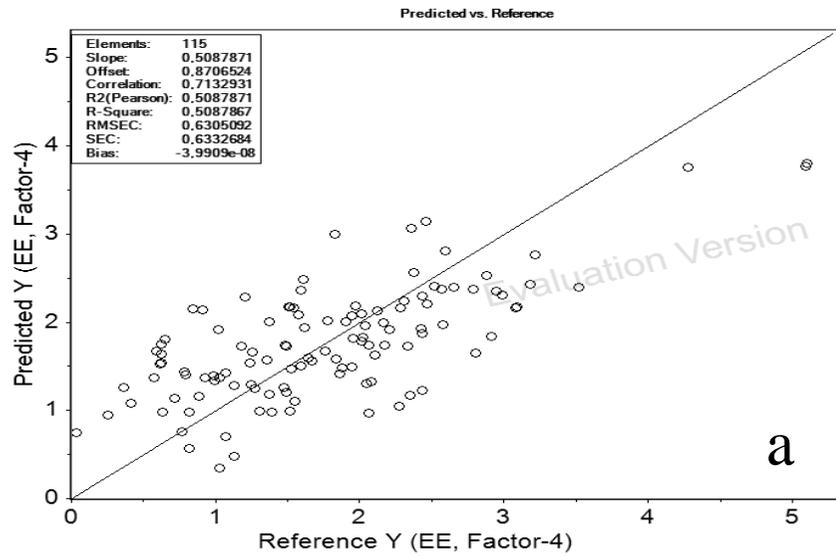
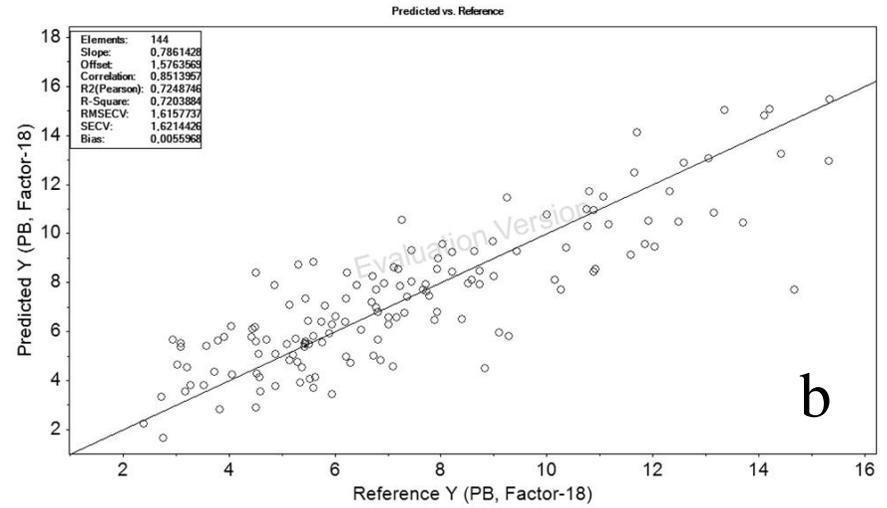
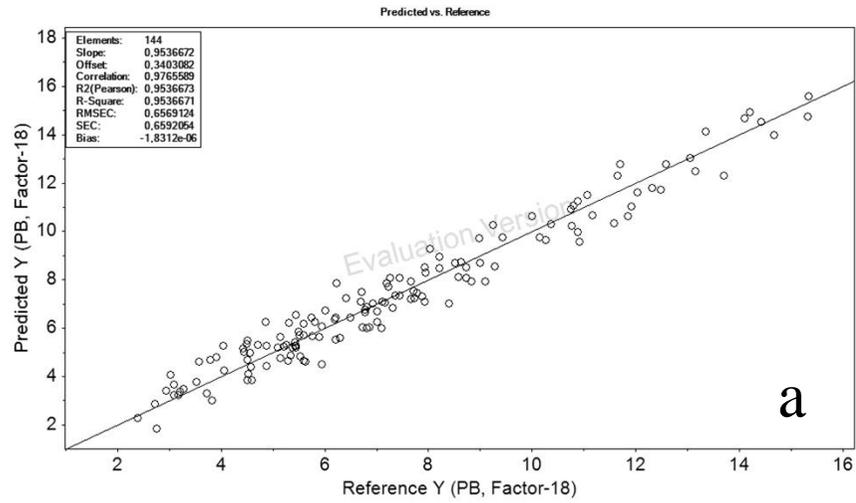


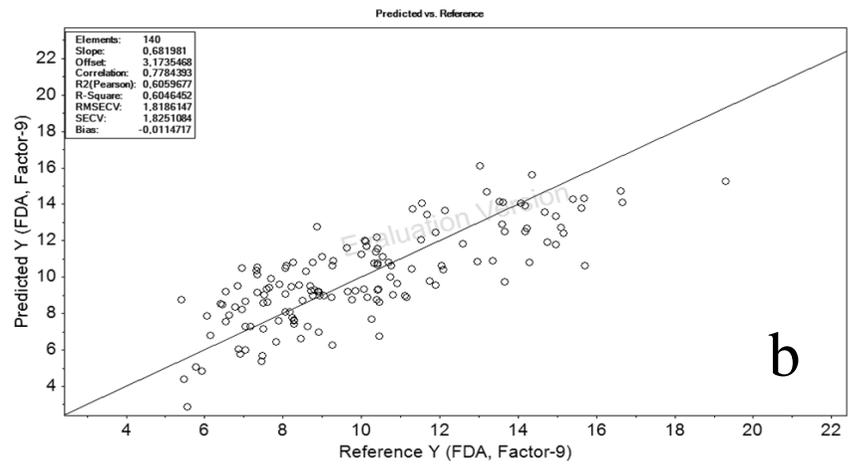
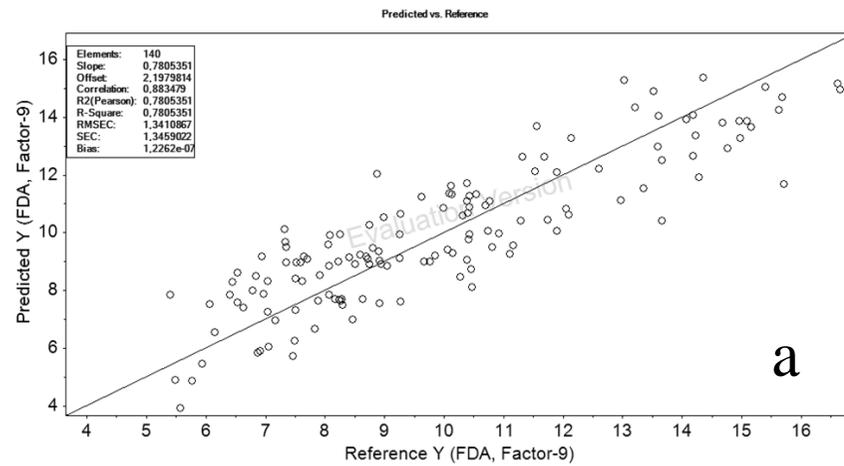
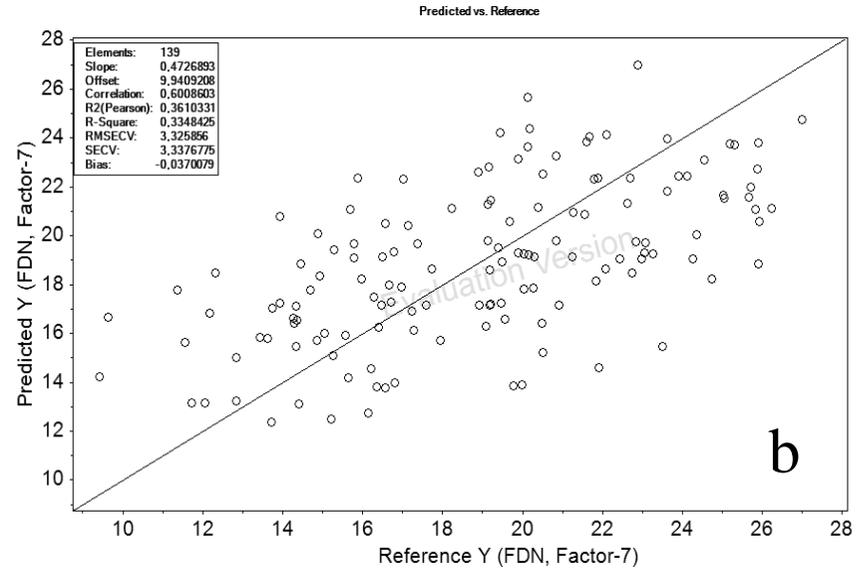
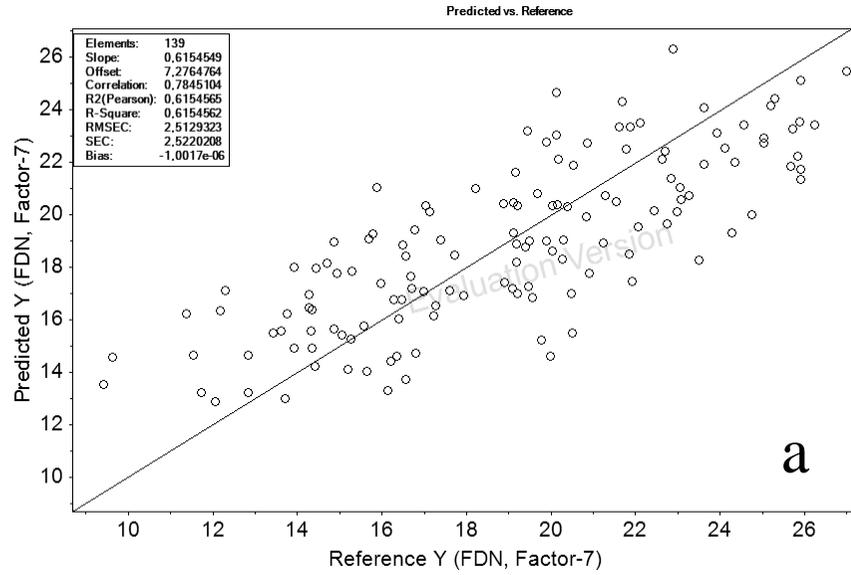


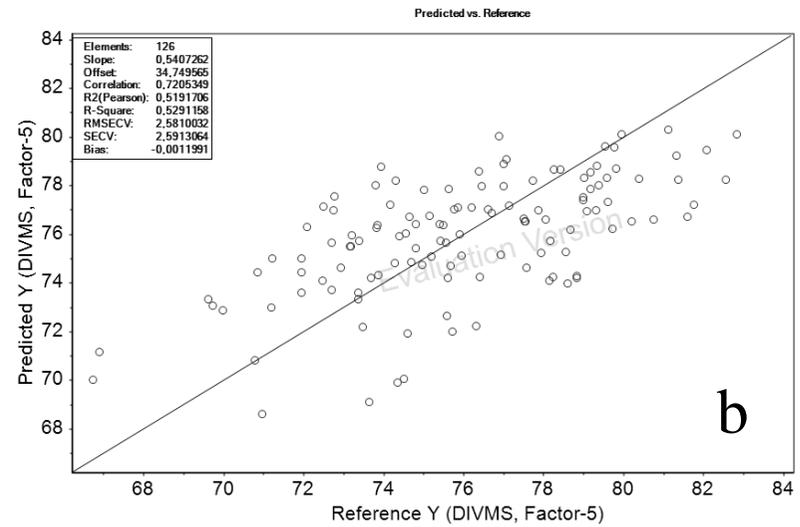
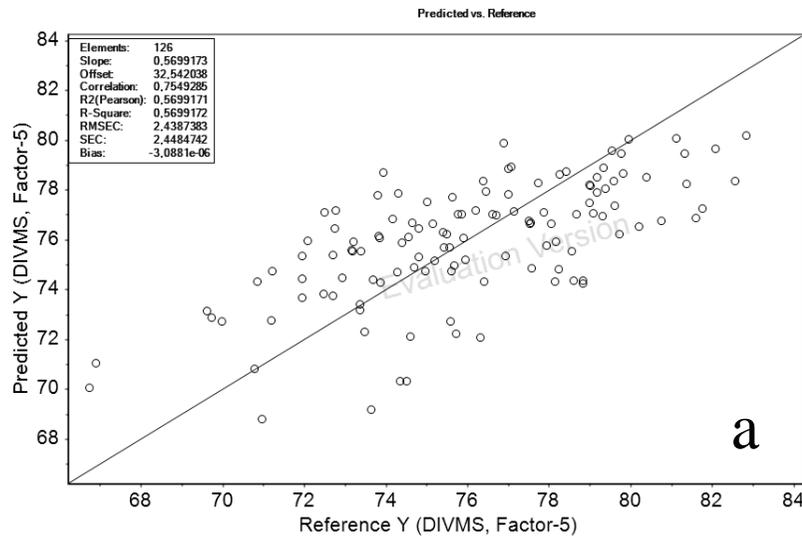
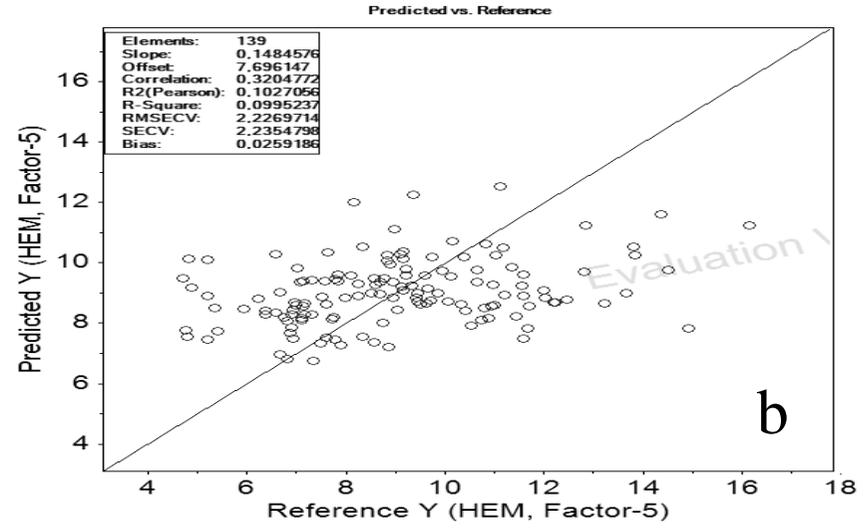
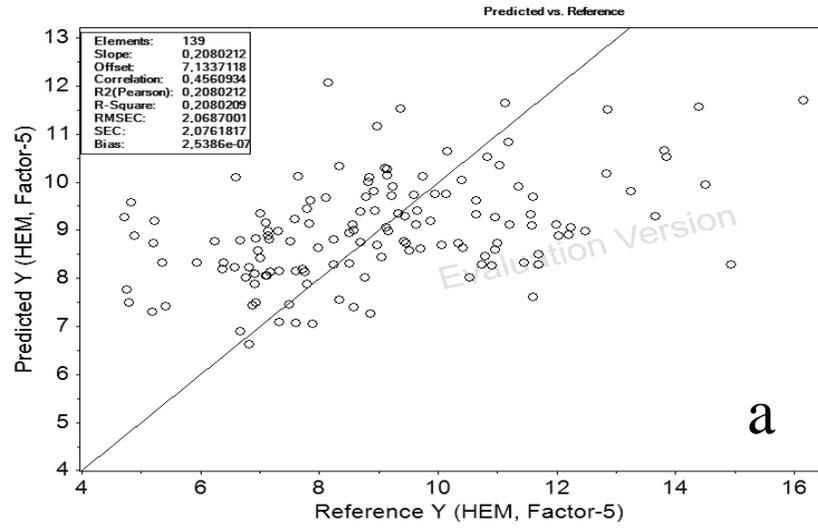
Anexo 5 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) E digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de palma forrageira *in natura* (*Perten*). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).



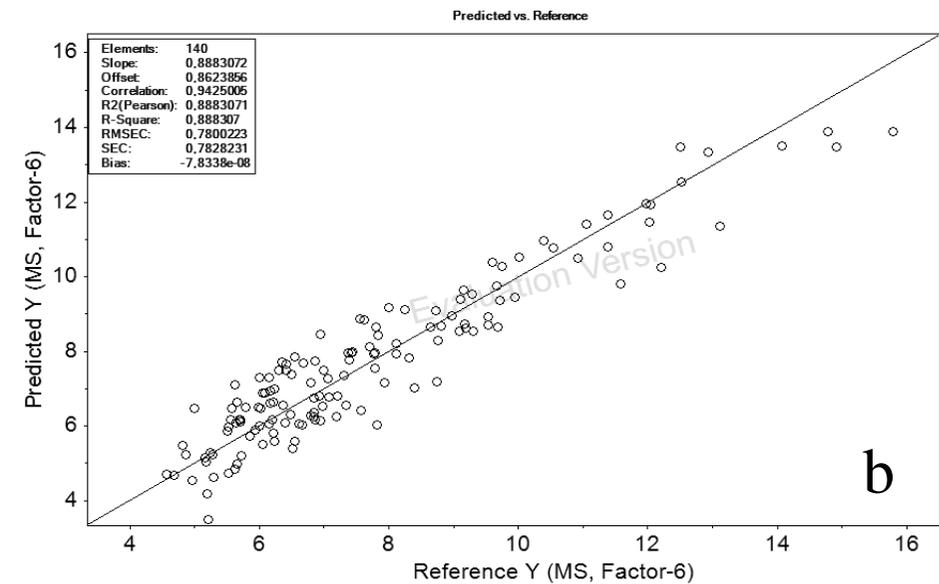
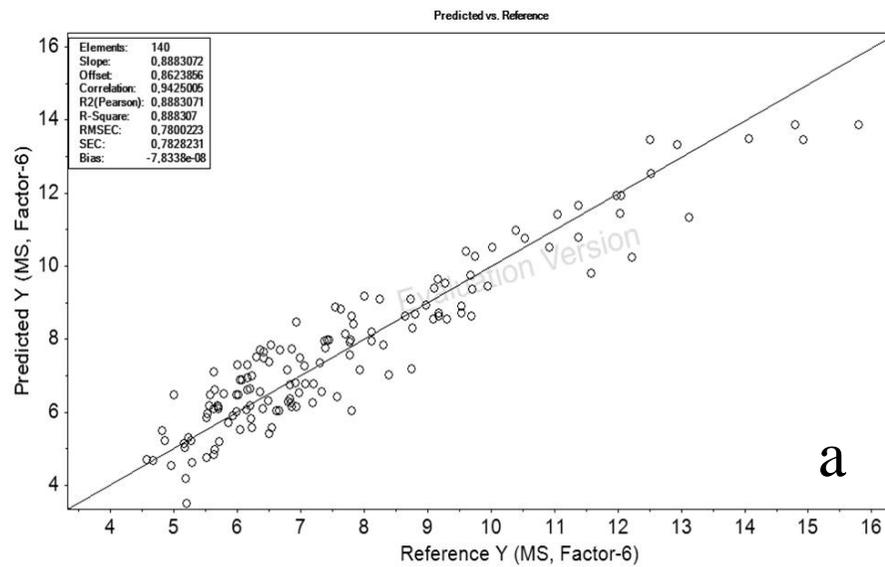


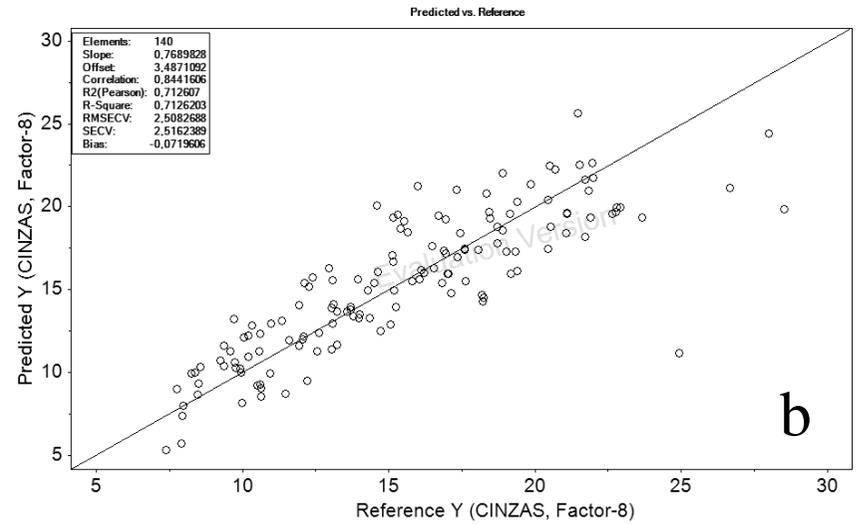
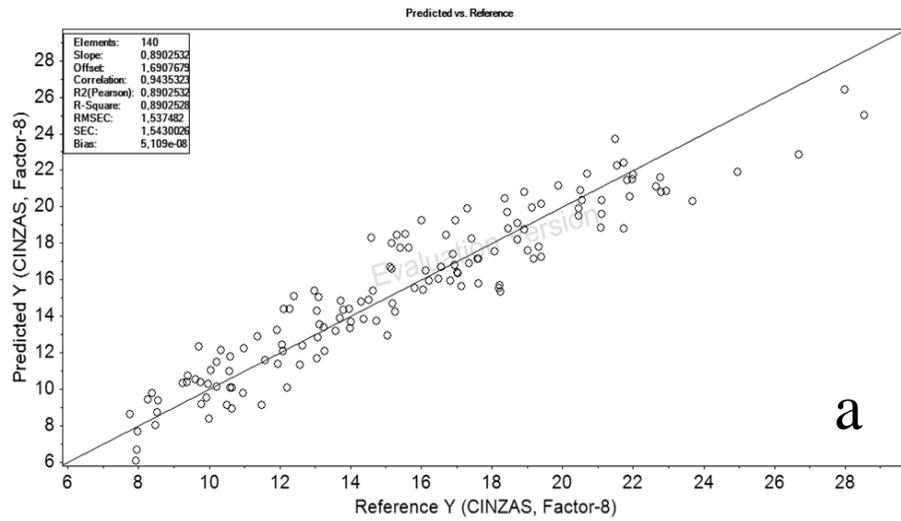
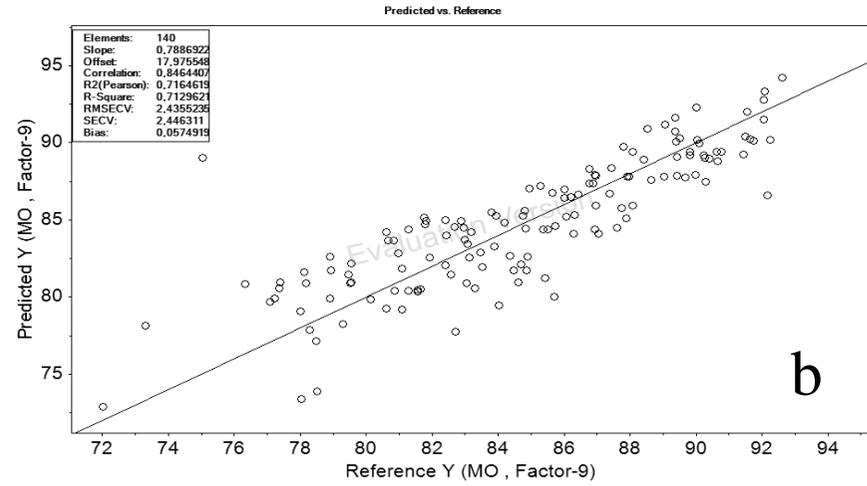
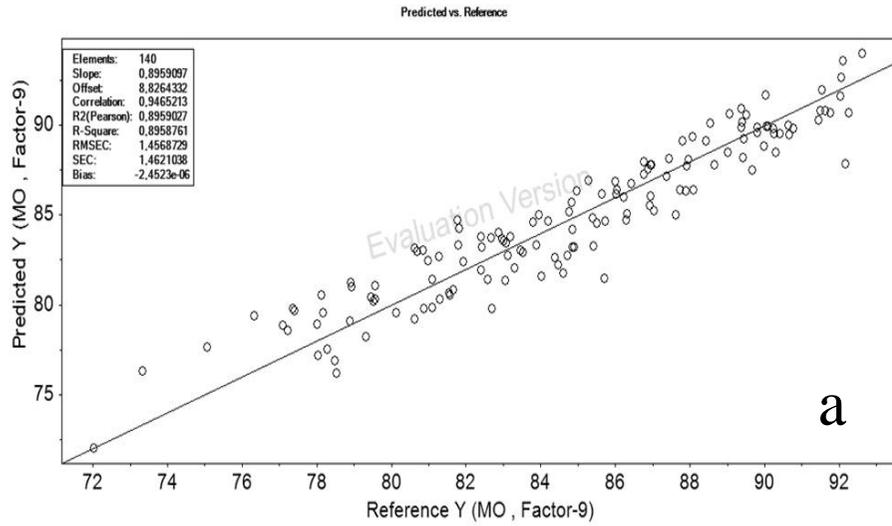


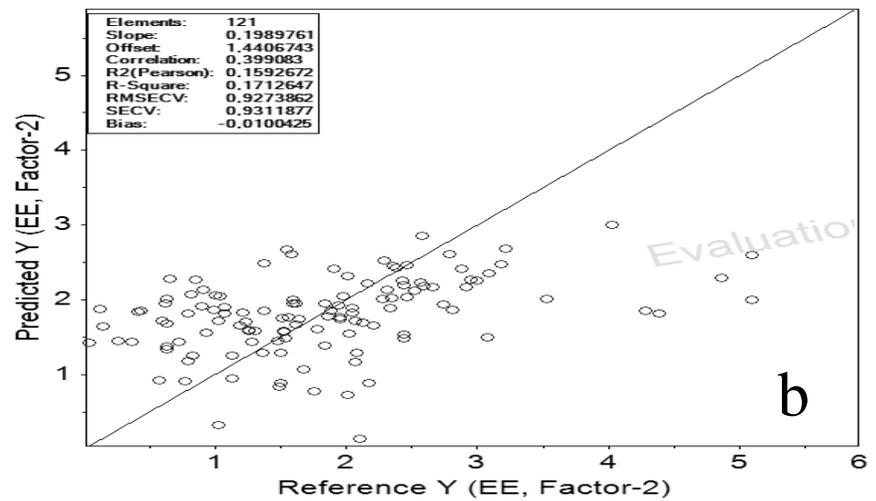
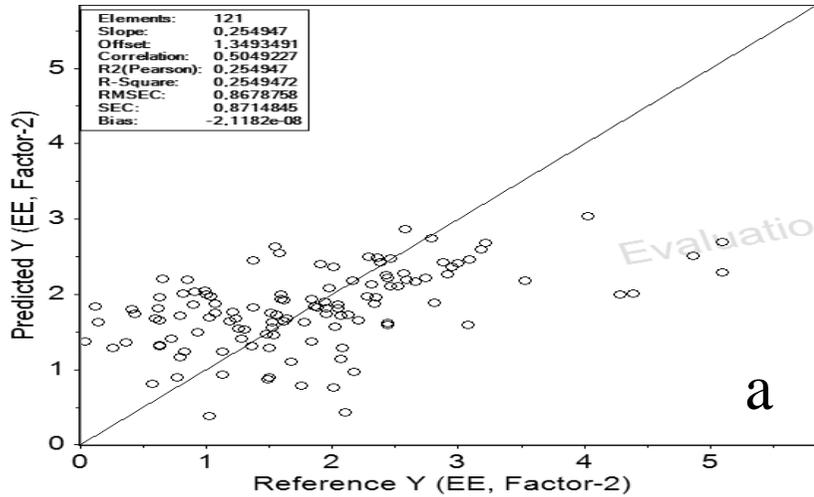
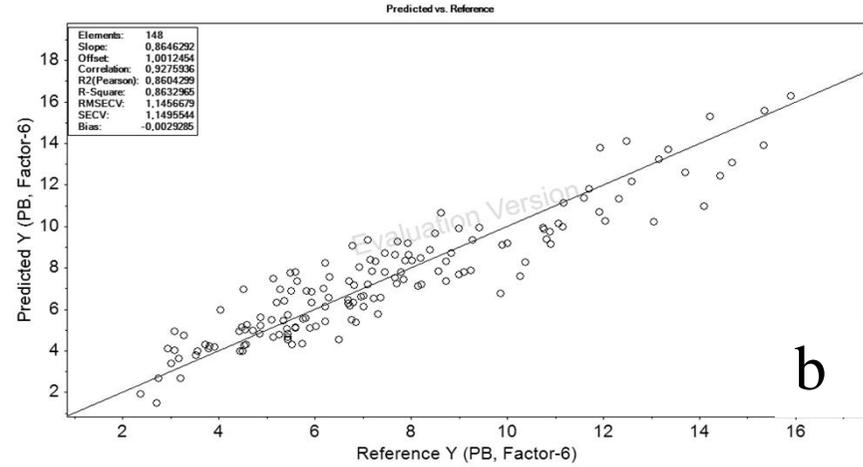
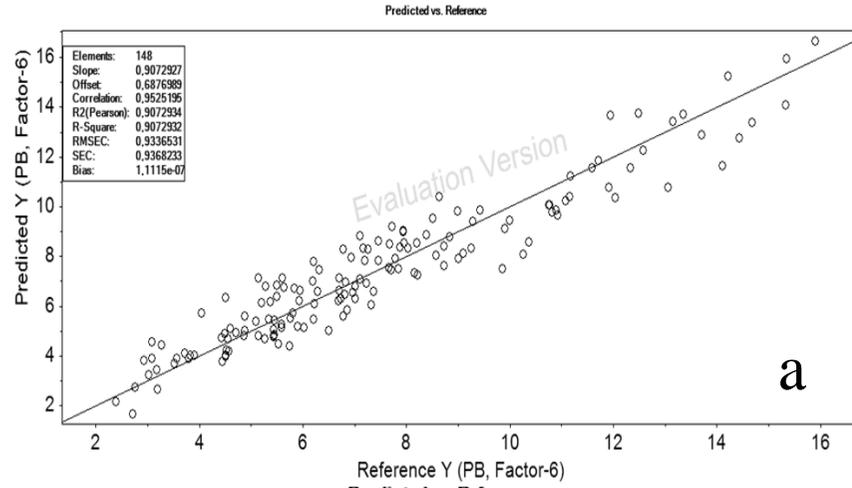


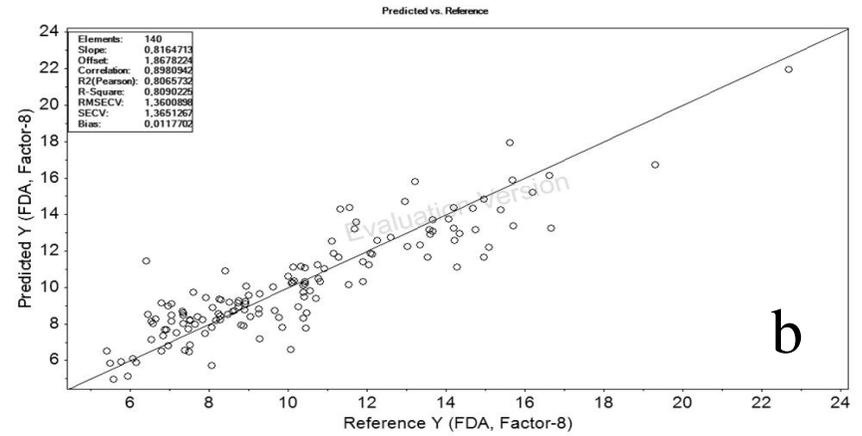
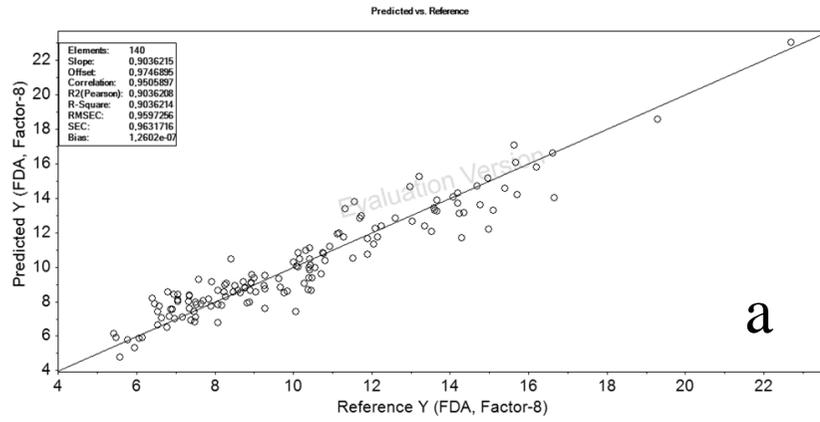
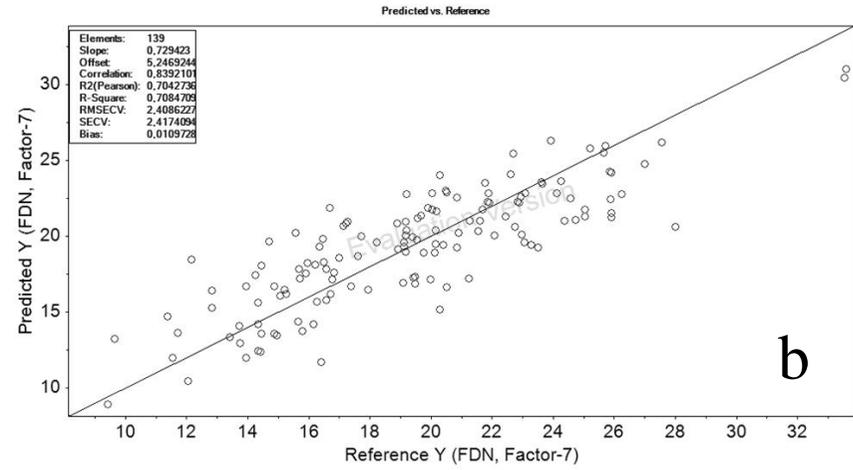
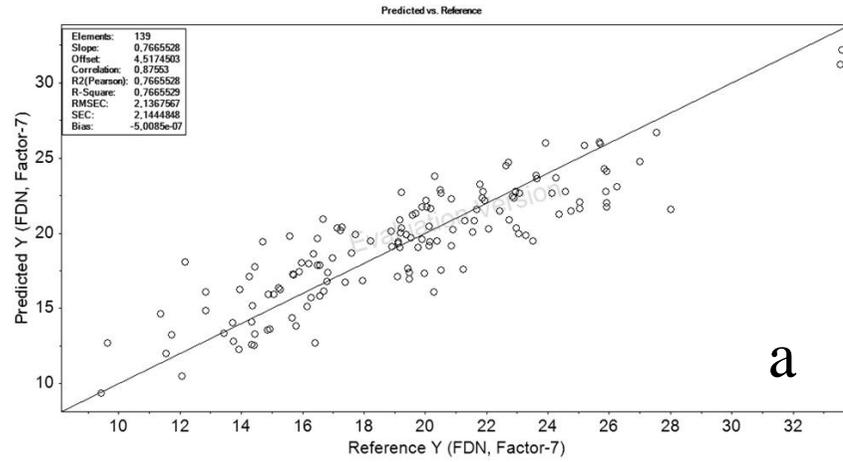


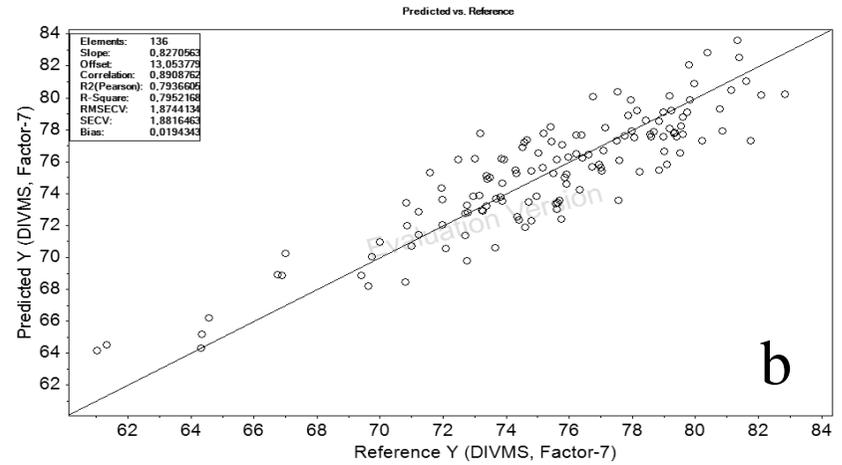
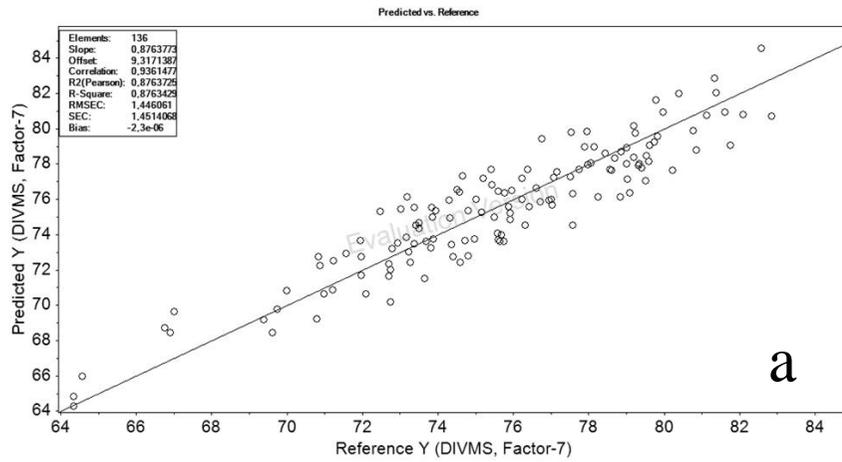
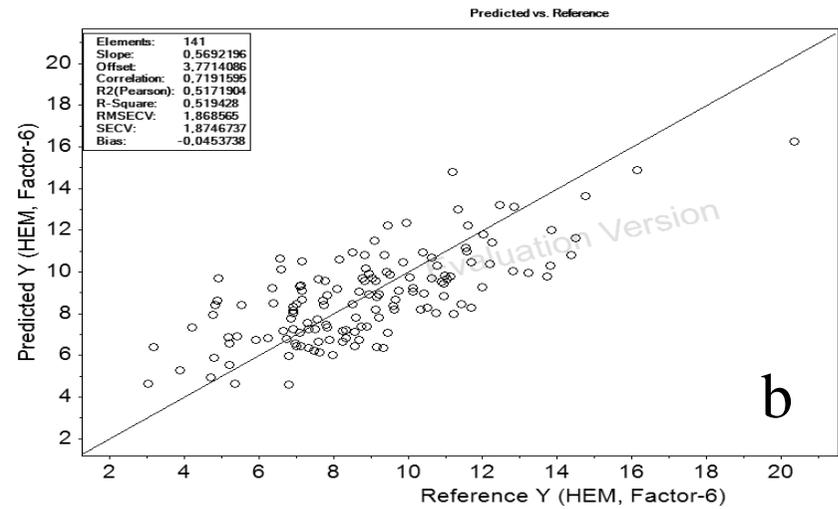
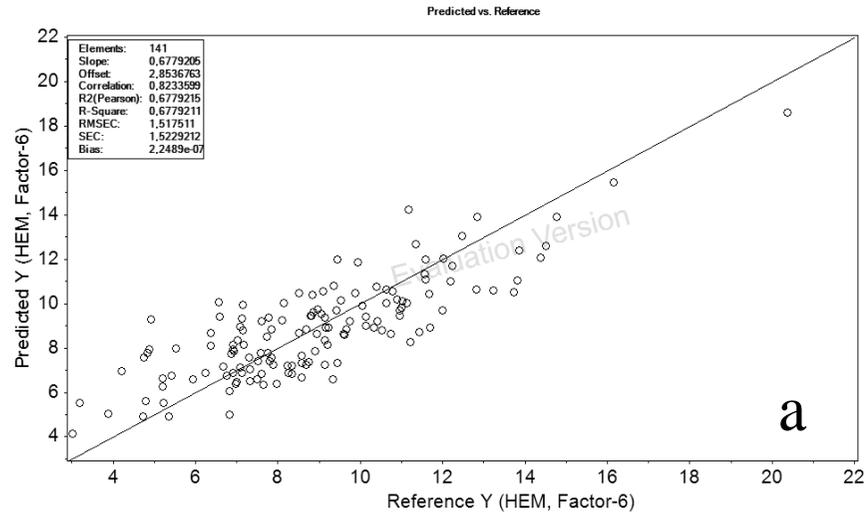
Anexo 6 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) E digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de palma forrageira pré-seca e moída (Pertem). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).











Anexo 7 – Gráficos dos modelos de calibração pra matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), matéria mineral ou cinzas (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), hemicelulose (HEM) E digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) de palma forrageira pré-seca e moída (FOSS). A saber: observado pelo modelo (a) e pela validação cruzada (b).

