

**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 DA TORTA DE ALGODÃO E FEIJAO GUANDU**

**JOHN CLAY RODRIGUES MELO**

**SOBRAL – CE**

**JULHO – 2017**

**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 DA TORTA DE ALGODÃO E FEIJAO GUANDU**

**JOHN CLAY RODRIGUES MELO**

**SOBRAL – CE**

**JULHO – 2017**

JOHN CLAY RODRIGUES MELO

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO (NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA  
DA TORTA DE ALGODÃO E FEIJÃO GUANDU

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 – 2017

JOHN CLAY RODRIGUES MELO

USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO (NIRS) PARA PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA  
DE TORTA DE ALGODÃO E FEIJÃO GUANDU

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

---

**Dra. Sueli Freitas do Santos**  
Doutora em Zootecnia

---

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

---

**Dra. Livia Paulia Dias Ribeiro**  
Universidade da Integração Internacional da  
Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

---

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

SOBRAL – CE  
JULHO – 2017

***Dedico***

*Aos meus pais, **Maria Albetisa Rodrigues e Raimundo Gerardo de Melo Filho**,  
pelo exemplo de caráter, pela confiança e apoio em todos os momentos  
de minha vida.*

*Ao meu irmão **Francisco Jesley**, pela amizade e carinho.  
Ao meu irmão **Francisco James** (in memoriam) meu amigo e  
companheiro em vários momentos da vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, por sempre fazer o melhor pra mim e por me guiar até a conclusão deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Zootecnia da Universidade Estadual Vale do Acaraú e Embrapa Caprinos e Ovinos por disponibilizar a estrutura necessária e os profissionais que contribuíram para 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.

À Fundação Cearense de apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP, pela concessão da bolsa.

Aos meus pais, Raimundo Gerardo e Maria Albetisa, pelo carinho e amor incondicionais, por serem meu porto seguro e sempre me apoiar em minhas decisões.

Ao meu irmão Francisco James, meu maior incentivador durante a jornada acadêmica e no decorrer desta caminhada, enquanto em vida. Ao meu irmão Francisco Jesley, pelo carinho e amizade.

Ao meu orientador, Dr. Marco Aurélio Delmondes Bomfim pela orientação, confiança em mim depositada e paciência no decorrer desta jornada.

Às coordenadoras do Programa de Pós-graduação em Zootecnia UVA: professora Aline Landim, pela amizade e conselhos; e professora Claudia Goular, pela paciência.

Aos funcionários da Coordenação da Pós-graduação em Zootecnia UVA, em especial a Joyce Sampaio, pela amizade, disponibilidade e ajuda nos momentos que precisei.

Aos laboratoristas Liduina Alves (Dona Lidu), pela ajuda nas atividades laboratoriais; Márcio Ponciano, pelos conhecimentos compartilhados, por acreditar e torcer por mim; e demais funcionários, pela colaboração nas atividades em laboratório.

As amigas do peito Mayara Araújo e Wladyanne Mendes, pela amizade, carinho, paciência, força e conselhos sempre que precisei.

Aos amigos que a vida me presenteou, Wilson Laurentino, Joice Bonfim, Thays Martins, Claudelice Rosa, Ylana Galiza, Renata Alencar, Paulo Vasconcelos, Hélio

Costa, pela força, amizade e momentos de descontração.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Caprinos e Ovinos (LANA): Juliete Lima, Yanna Helena Lima, Erlane Martins, Yara Arruda, Marcos Fernandes, Sueli Freitas, Michel do Vale, Shirlene Ferreira e Francisco Naysson; pelas valiosas contribuições durante as análises em laboratório e pelos momentos de descontração.

Aos companheiros e amigos de república, Michelly Martins, Priscila Praciano, Dirceu Matos e Mikaelle Dutra pela amizade e companheirismo.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

**Obrigado!**

*“Leve na sua memória, para o resto da vida, as coisas boas que surgiram nas dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade, e lhe darão confiança diante de qualquer obstáculo.”*

**Chico Xavier**

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE FIGURA.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO GERAL.....	XIV
GENERAL ABSTRACT.....	XV
CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	XVI
CAPÍTULO I – REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. TORTA DE ALGODÃO.....	19
3. FEIJÃO GUANDU.....	20
4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS).....	21
4.1. Princípios teóricos.....	21
4.2. Quimiometria.....	23
4.2.1. Análise de componentes principais.....	23
4.2.2. Regressão por mínimos quadrados parciais .....	24
4.2.3. Pré-tratamentos espectrais .....	24
4.2.4. Calibração .....	25
4.2.5 Validação .....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
CAPÍTULO II – PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DA TORTA DE ALGODÃO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NIRS. ....	29
RESUMO.....	30
ABSTRACT.....	31
1. INTRODUÇÃO.....	32
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
2.1. Local do Experimento.....	33
2.2. Procedimento de coleta de amostras.....	33
2.3. Análises laboratoriais.....	34
2.3.1 Instrumentação.....	34
2.3.2 Coleta dos espectros.....	34

2.3.3 Seleção de amostras e criação do banco de dados .....	35
2.3.4 Análises físico-químicas .....	36
2.3.5 análises quimiométrica dos dados.....	36
2.3.6 Seleção dos modelos.....	37
2.4. Validação externa.....	37
3. REULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1. Análise exploratória e seleção de amostras.....	38
3.2. Análise dos dados de referência.....	40
3.3 Desenvolvimento dos modelos.....	41
3.4 Modelos de calibração, validação cruzada e predição (validação externa)....	42
4. CONCLUSÃO.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
CAPÍTULO III - PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DO FEIJÃO GUANDU ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS).....	48
RESUMO.....	49
ABSTRACT.....	50
1. INTRODUÇÃO.....	51
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	52
2.1 Local do experimento.....	52
2.2 Análises laboratoriais.....	54
2.2.1 Coleta dos espectros .....	54
2.2.2 Análises físico-químicas.....	55
2.2.3 Análises quimiométrica dos dados.....	55
2.2.4 Seleção dos modelos.....	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
3.1 Análise exploratória e seleção de amostras .....	56
3.2 Análise dos dados de referência.....	59
3.3 Desenvolvimento dos modelos.....	60
3.4 Modelos de calibração e validação cruzada.....	61
4. CONCLUSÃO.....	64
REFERENCIAS BIBLOIOGRÁFICAS.....	65
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo I

<b>Tabela 1</b> – Regiões espectrais do infravermelho .....	22
---	----

### Capítulo II

<b>Tabela 2</b> – Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de torta de algodão.....	40
<b>Tabela 3</b> – O melhor pré-tratamento empregado sobre os dados espectrais para cada parâmetro modelado de torta de algodão .....	41
<b>Tabela 4</b> – Resultados estatísticos do desempenho dos modelos de predição desenvolvidos a partir do espectrômetro Perten.....	42
<b>Tabela 5</b> – Resultados estatísticos do desempenho dos modelos de predição desenvolvidos a partir do espectrômetro FOSS .....	43

### Capítulo III

<b>Tabela 6</b> – Acessos de feijão guandu e respectivos locais de coleta.....	53
<b>Tabela 7</b> – Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de feijão guandu.....	59
<b>Tabela 8</b> – O melhor pré-tratamento empregado sobre os dados espectrais para cada parâmetro modelado de feijão guandu.....	60
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição do feijão guandu.....	62

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo II

- Figura 1** – Espectros de 314 amostras *in natura* de torta de algodão na região de 950 a 1650 nm, obtido a partir do NIR Perten DA 7250 .....39
- Figura 2** – Gráficos dos escores de PC1 (96%) versus PC2 (4%) das amostras de torta de algodão coletadas durante um ano em fábrica de ração com elipse de *Hottelling* ( $P>0,05$ ).....40

### Capítulo III

- Figura 3** – Espectros de 142 amostras de feijão guandu *in natura* e pré-seca moída, na região de 950 a 1650 nm, (a): *in natura* Perten, (b): pré-seca moída Perten e (c): pré-seca moída FOSS .....58
- Figura 4** – Gráficos de PCA de partes das plantas de feijão guandu com limites de *Hottelling*, a): Perten PC-1 (88%) versus PC-2 (10%) e (b): FOSS PC – 1 (86%) versus (8%) .....59

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AOAC – *Association of Official Analytical Chemists*

CV – Coeficiente de Variação

DIVMS – Digestibilidade *in vitro* da matéria seca

DIVMO – Digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica

DP – Desvio Padrão

EE – Extrato Etéreo

FDA – Fibra Insolúvel em Detergente Ácido

FDN – Fibra Insolúvel em Detergente Neutro

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

MO – Matéria Orgânica

MS – Matéria Seca

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

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*)

$R^2$  – 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*)

## RESUMO GERAL

A nutrição, é o fator que mais impacta os sistemas de produção, visto que corresponde à 75-80% do custo total. Para reduzir os custos de produção é necessário usar estratégias, como melhorar a eficiência alimentar dos animais e fornecer dietas balanceadas mediante a inclusão de outras fontes alimentares na ração. Frente ao desafio de fornecer alimento aos animais no período seco e reduzir custo de produção, a solução é utilizar forrageiras adaptadas a região semiárida em substituição aos alimentos tradicionais. O feijão guandu é uma forrageira adaptada as condições edafoclimáticas de regiões semiáridas, capaz de fornecer alimento de boa qualidade nos períodos mais secos do ano. A torta de algodão é um subproduto proveniente da extração do óleo do caroço do algodão usado em substituição ao farelo de soja. Determinar a composição bromatológica dos alimentos pelo método tradicional é demorado e caro. Assim, como alternativa as metodologias tradicionais vêm sendo aplicado o uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS), para otimizar o tempo para obtenção dos dados, sem destruir as amostras e gerar poluentes. Objetivou-se com este estudo desenvolver e validar modelos de predição da composição bromatológica da torta de algodão e do feijão guandu baseados em espectroscopia NIRS, obtidos em distintos equipamentos e com diferentes processamentos da amostra. A torta de algodão foi adquirida diretamente da fábrica processadora de caroço de algodão. O feijão guandu foi oriundo de plantio realizado em casa de vegetação na Embrapa Caprinos e Ovinos, obteve-se amostras frescas (*in natura*), pré-secas e moídas. Para aquisição 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 usando ajuda 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 de análise tradicional em laboratório matéria seca (MS), matéria mineral (MM), matéria orgânica (MO), proteína bruta (PB), estrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), digestibilidade *in vitro* da matéria seca (DIVMS) e digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica (DIVMO). Para avaliar o desempenho dos modelos foi usado os erros médios de calibração (RMSEC) e validação (RMSECV), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da relação de desempenho de desvio dos modelos (RPD). Para análise exploratória dos dados foi usada a análise de componentes principais (PCA), que permitiu selecionar amostras do banco de dados para desenvolvimento dos modelos de calibração. A técnica de calibração multivariada utilizada foi a regressão por meio de quadrados mínimos (PLS), que é a mais recomendada na literatura.

**Palavras-chave:** Alimento alternativo, Análise de alimentos, NIRS, subproduto e Suplementação

## GENERAL ABSTRACT

Nutrition is the factor that most impacts production systems, since it corresponds to 75-80% of the total cost, to reduce production costs is necessary to use strategies to improve feed efficiency of animals and provide balanced diets including other food sources in the diet. Facing the challenge of providing food to animals in the dry season and reduce production costs the solution is to use forages adapted to semi-arid region and replacing traditional foods. The pigeon pea is a forage adapted to the conditions of the area, and cottonseed meal is available by-product used to replace soybean meal. To determine the chemical composition of food by the traditional method is time consuming and expensive, as an alternative to traditional methodologies have been applied using the reflectance near infrared spectroscopy (NIRS). The objective of this study to develop and validate models to predict the chemical composition of cotton cake and pigeon pea-based spectroscopy NIRS, Scanned in two models of equipment and with different sample processing. The cottonseed cake was purchased from a factory processing the cotton seed and the pigeon pea was planted and germinated in a greenhouse at Embrapa Caprinos e Ovinos [Embrapa Goats and Sheeps], fresh (in natura) or pre-dried and milled. Spectra were collected using two NIR devices: Perten 7250 and 5000 FOSS. Initially the food was scanned in natura device Perten model, and using software help The Unscrambler 10.2 was selected a group of samples to set of calibration. Selected samples were dried and ground, and scanned again Perten and FOSS equipment. The values of the reference parameters were obtained through traditional methodologies used in animal nutrition laboratory to dry matter (DM), organic matter (OM), crude protein (CP), ether extract (EE), soluble neutral detergent fiber (NDF), soluble acid detergent fiber (ADF), in vitro digestibility of dry matter (DIVDM) and in vitro digestibility of organic matter (DIVOM). The performance of the models was evaluated using 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). To explore the data was used the principal component analysis (PCA), which allowed the selection of samples from the database for the development of calibration models the multivariate calibration technique used was the least squares regression (PLS), which is the most recommended in the literature.

**Keywords:** Alternative food, food analysis, NIRS, subproduct and supplementation

## CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O maior rebanho de pequenos ruminantes do país está concentrado no Nordeste, o clima predominante na região é o semiárido que apresenta duas estações distintas, a estação chuvosa com chuvas que se distribuem de forma irregular durante este período, e a estação seca. A produção e disponibilidade de alimentos é controlada pelas estações chuvosa e seca. No período chuvoso, existe alimentos de boa qualidade disponíveis. No período seco os alimentos se tornam mais escassos e a qualidade vai decaindo devido a maior lignificação da parede celular e diminuição da proteína.

A nutrição é o fator de maior custo e que mais impacta os sistemas de produção. O desafio para os produtores da região Nordeste, que são de pequeno e médio porte, é atender as exigências dos animais e ter alimentos para fornecer nos períodos de escassez. Buscando contornar o problema da falta de alimentos, muitos produtores utilizam alimentos concentrados e tentam atender a exigências dos animais fazendo dietas de forma empíria, misturando dos alimentos disponíveis sem conhecer a composição bromatológica destes alimentos. Os produtores justificam o fato de não fazerem análises dos alimentos primeiro por não acharem pertinente tal prática e segundo ser algo demorado e caro.

A melhor forma de tentar solucionar esses problemas relacionados a disponibilidade de alimentos é utilizar forragens adaptadas as condições climáticas da região tropical, como o feijão guando que é uma leguminosa com bons índices de produção em regiões semiáridas, e usar subprodutos que estejam disponíveis e sejam mais baratos, um exemplo é a torta de algodão que pode substituir o farelo de soja. Contudo deve-se conhecer a disponibilidade dos nutrientes desses alimentos e assim fornecer adequadamente as rações aos animais.

A espectroscopia de refletância no infravermelho vem sendo utilizada como ferramenta para prever a composição dos alimentos por ser uma técnica rápida, que em minutos concede os resultados das análises, não destruir as amostras, não gerar resíduos que possam poluir o meio ambiente. Porém para isso é necessário o desenvolvimento das equações de calibração, utilizando os métodos tradicionais de análises de alimentos aplicados nos laboratórios de nutrição animal.

**CAPÍTULO I**  
**REFERENCIAL TEÓRICO**

---

## 1. INTRODUÇÃO

O Nordeste brasileiro é a região que concentra o maior efetivo do rebanho de ovinos e caprinos do país, 92,7% e 60,6%, respectivamente, IBGE (2015). Caracterizado como uma região de clima semiárido que apresenta uma sazonalidade do período chuvoso e com secas que ocorrem periodicamente impondo severas restrições ao fornecimento de forragens, dificultando a disponibilidade de nutrientes nos sistemas de produção sendo necessário utilizar concentrados para suplementar ou mesmo sendo a principal fonte de alimento fornecida aos animais.

Na produção animal alimentação, sanidade e genética formam a base para obtenção de bons índices produtivos, porém a nutrição, é o fator que mais impacta os sistemas de produção, visto que corresponde à 75-80% do custo total (Connolly, 2008; Fortaleza, 2009). Portanto é necessário ter estratégias que permitam reduzir os custos de produção e mantenha a produtividade. As estratégias que podem ser adotadas é fornecer rações balanceadas substituindo os alimentos tradicionais por alimentos alternativos e ter uma forragem de qualidade.

A maioria dos produtores da região são de pequeno e médio porte que não utilizam um programa nutricional que atenda as exigências dos animais nas mais variadas fases de crescimento. A ração fornecida é balanceada de forma empírica, sem nenhum conhecimento das reais exigências dos animais, misturando ingredientes que supõem fornecer o que os animais precisam. A análise de alimentos não é algo real para estes produtores, pois é vista como algo caro e que leva muito tempo para obtenção dos resultados.

Ter um pasto cultivado que abasteça forragem para fornecer aos animais no período seco, pode ser um desafio para a maioria dos produtores, devido os custos para o cultivo da pastagem, a alternativa a ser adotada é utilizar forrageiras adaptadas as condições climáticas da região semiárida. Assim o feijão guandu é uma forrageira que possui características adaptativas nessa região e boa produção de grãos e forragem. A torta de algodão, subproduto proveniente da extração de óleo do caroço de algodão, devido ao seu alto valor proteico e disponibilidade no semiárido é usado em substituição ao farelo de soja (Pereira *et al*, 2007).

Ao utilizar alimentos alternativos faz-se necessário o conhecimento da composição química destes alimentos, bem como a disponibilidade dos nutrientes e o

seu potencial de aproveitamento pelos animais (Goes *et al*, 2008). Onde o ponto principal para possibilitar correta nutrição e elevar os aspectos produtivos é aliar as informações sobre os alimentos e o conhecimento das exigências dos animais (Berchielli *et al*, 2006).

Assim baseado nesse conjunto de fatores, como uma alternativa as metodologias tradicionais de determinação da composição bromatológica vem sendo aplicado o uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS). Esta técnica não destrói a amostras e permite a aquisição de informações de sua composição física e química, além de requerer 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.

Objetivou-se com esse estudo desenvolver modelos de calibração para predição da composição bromatológica da torta de algodão e do feijão guandu através da aplicação da técnica NIRS como uma alternativa aos métodos tradicionais de caracterização da composição química.

## 2. TORTA DE ALGODÃO

O algodoeiro é uma planta dicotiledônea, pertence à família *Malvaceae* e tem como nome científico, *Gossipum hirsutum L.*. Apresenta um sistema radicular pivotante, é pouco exigente em nutrientes, exigindo solos profundos de média à alta fertilidade. As cultivares (variedades), diferem entre si quanto ao tamanho das fibras (curto, médio e longo), ciclo curto (120-140 dias), ciclo longo (150-180 dias), porte alto ou baixo, entre outras características. Os frutos (chamados maçãs quando verdes e capulhos pós-abertura).

Considerando esses aspectos, o cultivo do algodão se manteve como atividade rentável em regiões semiáridas onde os níveis de aridez são mais elevados, as temperaturas do solo mais altas e com período chuvoso mais curto (Silva, *et al* 2011).

O algodão arbóreo era a cultura mais importante no Nordeste no século XX, e duas variedades destacavam-se: Mocó ou Seridó e o herbáceo (*Gossypium hirsutum L.r. latifolium*). A variedade que mais se adaptou ao semiárido foi o “Mocó”, por ter ciclo longo e ser resistente às secas prolongadas (Morais, 2010).

A produção de plumas para o setor têxtil, sempre foi o foco principal da cotonicultura, contudo do beneficiamento das sementes para aquisição da pluma resulta o caroço que também pode ser beneficiado para obtenção de outros produtos (óleo, torta ou farelo, línter, borra e estearina). Do beneficiamento de 100 kg de algodão obtém-se 39,0 kg de pluma e 61,0 kg de caroço, a partir do caroço 7,29 kg de óleo refinado, 26,23 kg de farelo, 7,93 kg de línter, 1,33 kg de borra e 0,47 kg de estearina (Oliveira *et al*, 2009).

O tipo de processamento do caroço de algodão para a extração do óleo é o que vai dar origem a torta e ao farelo. O farelo é obtido quando são utilizados solventes (processo químico) e prensagem (processo físico). Já para obtenção da torta é utilizada apenas a prensagem (Paim, *et al* 2010). A torta, é destinada à alimentação animal, devido ao seu alto valor proteico e ser uma opção de concentrado proteico mais comum disponível no semiárido em substituição ao farelo de soja (Pereira *et al.*,2007).

No caroço de algodão é encontrado o gossipol um composto aldeído polifenólico de coloração amarela, ele é responsável pela defesa da planta contra-ataques de insetos. O gossipol pode ser encontrado na forma livre e conjugado a proteínas. Na torta o gossipol está presente na forma combinada, devido ao calor do processo de extração do óleo, nesta forma combinada ele torna-se menos toxico devido não ser absorvido no trato digestivo. Os ruminantes toleram níveis mais altos de gossipol, contudo este composto ainda é tóxico para os ruminantes, pois os microrganismos do rúmen não metabolizam o gossipol. Na formulação das dietas é necessária atenção a quantidade de torta fornecida, devido os níveis de gossipol, principalmente para animais com alta ingestão de matéria seca (Marsíglia, 2015).

### **3. FEIJÃO GUANDU**

O feijão-guandu (*Cajanus cajan* (L.) Mill sp) é uma leguminosa pertencente à família *Fabaceae* (Santos *et al.*, 2000). É uma planta do tipo arbustiva, ereta, perene, que diferem entre si principalmente quanto ao ciclo de desenvolvimento, à altura máxima alcançada pela planta e ao potencial produtivo de fitomassa e grãos (Houérou, 2007; Souza, 2007). Estas variações são decorrentes da grande variabilidade genética encontrada nesta planta (Godoy, 2004).

O feijão-guandu (*Cajanus cajan* (L.) Mill sp.), é proveniente da África, e hoje ele está disseminado no continente asiático e nas regiões tropicais e subtropicais por ser uma planta rústica e de fácil adaptabilidade (Provazi, 2007; Souza, 2007).

Alguns autores (Godoy, 2000; Paz, 2000) destacam que o guandu tem uma grande capacidade de resistir a baixa precipitação pluviométrica e uma boa adaptação a solos salinos e de baixa fertilidade, destacando ainda que essa leguminosa seria uma boa opção para o Nordeste, e que ainda ela pode ser utilizada sob diversas formas, os grãos seriam destinados para alimentação humana, e para alimentação de ruminantes, podendo ser usado o pastejo direto, produção de feno, silagem e banco de proteína.

Por essa gama de usos o guandu é cultivado mundialmente em 5,32 milhões de hectares, com produção anual de 4,33 milhões de toneladas e produtividade média de grãos de 1.354,9 kg ha<sup>-1</sup> (FAO, 2017). Atualmente, a Índia é seu maior produtor, com 3,86 milhões de hectares e 73% da produção mundial de grãos.

Na alimentação humana o guandu tem sido utilizado mais comumente para consumo de grãos, sem nenhum processamento, preferencialmente na forma de grãos verdes e o seu consumo é similar ao do feijão comum. Como geralmente ocorre com outras leguminosas, o guandu possui alguns fatores antinutricionais e é pobre em aminoácidos sulfurados e triptofano (Souza, 2007).

## **4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

### **4.1 Princípios Teóricos**

Na física e química a espectroscopia é usada para indicar os métodos analíticos, que estudam a interação de radiações electromagnéticas com a matéria, por meio da análise do espectro obtido podemos alcançar informações relevantes sobre a composição molecular e modo de interação entre as moléculas (Souza *et al*, 2012). A luz é absorvida em relação a natureza das ligações moleculares que, por sua vez, são definidas pelas conexões entre os átomos dentro das moléculas. Entretanto, as ligações não são conexões estáticas e sim vibram o tempo todo, provocando estiramento e compressão das moléculas.

A região do infravermelho compreende aproximadamente de 780 nm a 100000 nm. A Tabela 1 ilustra a porção desta faixa no espectro eletromagnético e a sua divisão em três partes (Skoog et al., 2009).

Tabela 1: Regiões espectrais do infravermelho.

<b>Região</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>), nm</b>	<b>Número de onda (<math>\bar{\nu}</math>), <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Frequência (<math>\nu</math>), Hz</b>
<b>Próximo</b>	780 a 2500	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
<b>Médio</b>	2500 a 5000	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
<b>Distante</b>	5000 a 10000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2009).

De acordo com Gonzaga (2006) a espectroscopia no NIR apresenta uma ampla diversidade de aplicação. Diversas áreas (agrícola, médica, ambiental, petroquímica e farmacêutica) utilizam essa tecnologia, pois quando comparada a outros métodos analíticos ela possui algumas vantagens como exigir pouca preparação das amostras, não gera resíduo, ser rápida e não destruir a amostra.

Por apenas requerer apenas moagem para uniformizar o tamanho de partículas, a espectroscopia no NIR demonstra uma característica positiva, pois quanto mais tratamento a amostra sofrer, antes de obter uma resposta final, maior será a possibilidade de erros na análise, ela também possui a habilidade de extrair informações quantitativas, quimicamente significativas, via uso de técnicas estatísticas multivariadas (Camolesi, 2009).

O objetivo principal do uso da espectroscopia do NIR é conseguir informações qualitativas e quantitativas procedentes da interação das ondas eletromagnéticas com os constituintes da amostra. Essa interação consiste em medir a luz absorvida pela amostra, essa absorção é medida pela diferença entre a quantidade de luz emitida pelo equipamento e a quantidade de luz refletida pela amostra (Pasquini, 2003).

De acordo com Nunes (2008) e Pereira (2007) a espectrometria NIR apresenta-se como uma ferramenta eficaz para determinações analíticas. Contudo, faz-se necessário utilizar ferramentas quimiométricas, que utilizam métodos e técnicas estatísticas para interpretar os dados obtidos, visto que na captação das informações da amostra ocorrem combinações e sobretons das bandas espectrais de grupos funcionais: O-H, N-H e C=O, dificultam a obtenção de uma boa correlação entre grupos de átomos presentes numa molécula e a sua composição nas amostras (Pasquini, 2003).

## 4.2. Quimiometria

Quimiometria é um ramo da química analítica que utiliza técnicas matemáticas e estatísticas para extração de informações pertinentes a partir de dados analíticos, como os dados espectrais NIR, facilitando assim a interpretação dos mesmos com ênfase nos sistemas multivariados que permite medir muitas variáveis simultaneamente (Pasquini, 2003; Nunes, 2008).

A quimiometria pode ser usada para desenvolvimento de modelos NIRS, porém envolve a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial, análise numérica e pré-tratamentos matemáticos. As principais técnicas utilizadas para desenvolvimento de modelos NIR são a análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*) e regressão por mínimo quadrados parciais (PLS - *Partial Least Squares*)

### 4.2.1. Análise de Componentes Principais

Segundo Souza et al (2012) a análise de componentes principais (*Principal Component Analysis* - PCA), é o instrumento mais utilizado para realizar a análise exploratória de dados multidimensionais e seleção das amostras. A PCA é utilizada para reduzir banco de dados, a partir da reorganização das informações obtidas pelos dados de amostragem.

O método consiste em transformar uma matriz de dados espectrais (matriz X), representando os dados num número menor de variáveis, visto que determina os componentes principais (*Principal Components* - PC) e estes reúnem a maior variabilidade dos dados. Os PCs são organizados em ordem decrescente de importância, o primeiro PC (PC1) descreve a máxima variância dos dados originais, o segundo PC (PC2) descreve a máxima variância que não foi considerada pela PC1, e as próximas PCs descrevem a máxima variância restante (Correia e Ferreira, 2007). Essa técnica permite identificar grupos distintos na seleção de amostras para desenvolvimento dos modelos de calibração.

#### 4.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A regressão por mínimos quadrados parciais ou *Partial Least Squares* (PLS) é uma técnica de análise de dados multivariados empregada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (matriz Y) com diversas variáveis independentes (matriz X), correlacionando-as de modo a obter uma relação linear. O PLS permite identificar fatores (combinações lineares das variáveis X) que melhor modelam as variáveis dependentes Y baseada. Este é um modelo que determina correlações quantitativas, servindo por isso para a construção de reta de calibração multivariada (Nunes, 2008). A diferença entre o método do PCA e PLS consiste que o PCA não considera os dados das concentrações (matriz Y) (Almeida, 2009).

#### 4.2.3. Pré-tratamentos espectrais

Tratar os dados espectrais antes de desenvolver os modelos de calibração é recomendável para corrigir problemas indesejáveis que podem influenciar nos resultados. Os pré-tratamentos são técnicas que permitem reduzir, padronizar ou eliminar fatores que causam impactos na leitura espectral, sem alterar as informações espectroscópicas contidas neles (Siesler *et al.*, 2002). As alterações espectrais são causadas pelo espectrofotômetro, como por exemplo efeitos causados pela saturação do detector, falhas varrimento dos comprimentos de ondas e outros fatores próprios à amostra, como temperatura e granulometria (Siesler *et al.*, 2002).

Os pré-tratamentos mais empregados são: método de correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative Scatter Correction* – MSC) que consiste em criar uma média espectral e corrigir cada espectro por meio de regressão, fazendo que todas as amostras tenham o mesmo grau de espalhamento da amostra de referência. A variação padrão normal (*Standard Normal Variate Method* – SNV), onde cada espectro é situado 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. E a primeira e segunda derivada com número variável de pontos, com alisamento Savitsky-Golay, as derivadas eliminam inferências causadas pelo tamanho das partículas e os efeitos

aditivos (ruídos) (Pasquini, 2003; Almeida, 2009).

#### 2.3.4. Calibração

É a associação entre o resultado da resposta instrumental com a propriedade de interesse da amostra. A equação matemática que retrata a relação é o modelo de calibração e a representação gráfica é denominada de curva analítica ou curva de calibração. A calibração pode ser univariada, quando se tem uma relação matemática entre uma variável dependente e uma única variável independente, e multivariada quando a relação envolve mais de uma variável. Os métodos de calibração multivariada podem ser: Regressão em componentes principais (PCR), Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e Regressão Linear Múltipla (MLR) (Nunes, 2008).

#### 2.3.5. Validação

A validação é o processo quimiométrico utilizado para a determinação do modelo e do número ideal de fatores. A validação cruzada, *cross validation*, ocorre quando se utiliza as amostras que compuseram o banco de calibração para predição da concentração do analito desejado. Neste procedimento, uma amostra é deixada de fora da matriz que será usada para calibração. Realiza-se este procedimento até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. Em seguida compara-se os valores previstos com os valores de referência e determinasse o erro, permanecendo o modelo que gerou um menor erro (Naes et al, 2002). Este erro é denominado de RMSECV (*Root Mean Squared Error of Cross Validation*). Esse tipo de calibração é recomendado quando se tem um número de amostras reduzido (Almeida, 2009).

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- BERCHIELLI, T. T.; PIRES, A. V.; OLIVEIRA, S. G. **Nutrição de ruminantes**. Jaboticabal, SP, Funep, 2006. 398p.
- CAMOLESI, V. J. **Caracterização do querose através da espectroscopia no Infravermelho próximo**. São Paulo, 2009. Dissertação de mestrado.
- CONNOLLY, L., KINSELLA, A., QUINLAN, G., MORAN, B. **National Farm Survey 2008**. 2010. Athenry, Republic of Ireland, Teagasc.
- 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.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>. Acesso em: 05 abril de 2017.
- FERREIRA, I.L.; FREIRE, E.C. In: FREIRE, E.C. **Industrialização da Pluma**. 1. ed. Brasília: ABRAPA, cap. 25, p. 871-887,2007.
- FERREIRA, D. S. **Aplicação de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade em soja e quinoa**. Campinas, 2013. 115p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.
- FORTALEZA, A. P. de S.; SILVA, L. das D. F. da; RIBEIRO, E. L. de A.; BARBERO, R. P.; MASSARO JÚNIOR, F. L.; SANTOS, A. X. dos; CASTRO, V. de S.; CASTRO, F. A. B. de. Degradabilidade ruminal *in situ* dos componentes nutritivos de alguns suplementos concentrados usados na alimentação de bovinos. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 30, n. 2, p.481-496, abr/jun. 2009.
- GODOY, R. Seleção e Melhoramento de Guandu Forrageiro na Embrapa Pecuária Sudeste. **EMBRAPA-CNPPSE**. São Carlos - SP, jun. 2000, nº 28, p1-6. (Circular Técnica)
- GODOY, R.; FUSHITA, A.T.; SOUSA, F. H. DÜBBERN de. Caracterização de Onze Linhagens Puras de Guandu Seleccionadas em São Carlos, SP. **R. Bras. Zootec.**, v.33, n.6, p.2206-2213, 2004 (Supl. 3).
- GOES, R, H, de T, e B, de; TRAMONTINI, R, de C, M,; ALMEIDA, G, D, de; CARDIM, S, T,; RIBEIRO, J,; OLIVEIRA, L, A, de; MOROTTI, F,; BRABES, K, C, da S,; OLIVEIRA, E, R, de. **Degradabilidade ruminal da matéria seca e**

**proteína bruta de diferentes subprodutos agroindustriais utilizados na alimentação de bovinos.** Rev. Bras. Saúde Prod. An., v.9, n.3, p. 715-725, out/dez, 2008.

GONZAGA, F.B. **Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para a Região no Infravermelho Próximo.** Campinas, 2006. 117p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

HOUÉROU, H. Le. Cajanuscajan (L.) Mill sp. Disponível em: [www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Gbase/data/Pf000150.HTM](http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Gbase/data/Pf000150.HTM). Acesso em: 10 mar. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Pecuária Municipal.** Rio de Janeiro: IBGE. 2015. Disponível em: < [https://www.embrapa.br/agropensa/pesquisa-pecuaria municipal](https://www.embrapa.br/agropensa/pesquisa-pecuaria-municipal) > Acesso em: 10 de junho de 2017.

LYONS, R. K. **Fecal indices of nutritional status of free-ranging cattle using near infrared reflectance spectroscopy.** 1990. 280 f. Tese Ph.D. Diss.Texas A&M Univ., College Station.

MARSÍGLIO, B.N. **Utilização de farelo de algodão na nutrição animal X gossipol,** Maringá, PR. 2015. Disponível em: <<http://iepec.com/utilizacao-de-farelo-de-algodao-na-nutricao-animal-x-gossipol/>> Acesso em: 01 de jul. 2017.

MORAIS, L. D. de. **O Algodão Arbóreo no semiárido: o papel da pesquisa agropecuária no Vale do Piancó - estado da Paraíba.** 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento Sustentável, Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília - Unb, Brasília, 2010.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T.. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification.** *NIR Publications.* 2002.

NUNES, P. G. A. **Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectroscopias UV-VIS e NIR.** João Pessoa, 2008. 106p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba.

OLIVEIRA, T.S., BONATTI, F.K.Q., SILVA, C.J. et al. Subprodutos do algodão na alimentação de bovinos. **PUBVET**, Londrina, V. 3, N. 6, Art 509, Fev 3, 2009.

PAIM, P.T., LOUVANDINI, H., McMANUS, M.C., ABDALLA, L.A. Uso de subprodutos do algodão na nutrição de ruminantes. **Ciê. Vet. Tróp.**, Recife-PE, v. 13, no 1/2/3, p. 24 - 37 - janeiro/dezembro, 2010.

PASQUINI C., 2003, "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications", **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, 198 – 219.

PAZ, L.G. da; LUPCHINSKI, E.W.L.; SANTOS, M.V.F. dos; SILVA, J.A.A. da. Efeito do nitrogênio e estirpes de *Bradyrhizobium* na fixação do nitrogênio e

desenvolvimento do guandu (*Cajanus cajan* (L.) Mill sp.) cv. Fava Larga. **Revista Científica de Produção Animal**, v.2, p.96-106, 2000.

- 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 de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba.
- PEREIRA, L. G. R.; ARAUJO, G. G. L.; VOLTOLINI, T. V.; BARREIROS, D. C. Manejo Nutricional de Ovinos e Caprinos em Regiões Semi-Áridas. In: PECNORDESTE - SEMINÁRIO NORDESTINO DE PECUÁRIA, 11, 2007, Fortaleza. Anais. Fortaleza: FAEC, 2007.
- PROVAZI, M.; CAMARGO, L.H.G.; SANTOS, P.M.; GODOY, R. Descrição botânica de linhagens puras selecionadas de guandu. **Revista Brasileira de Zootecnia.**, v.36, n.2, p. 328-334, 2007.
- SANTOS, C. A. F. Guandu Petrolina: Opção na Produção de Grãos para a Agricultura Familiar. Petrolina **EMBRAPA/CPATSA**, 2000. 6 p.
- SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. Wiley-VCH. 2002
- SILVA, I.P.F.; JUNIOR, J.F.S.; ARALDI, R.; TANAKA, A.A.; GIROTTO, M.; BOSQUÊ, G.G.; LIMA, F.C.C. Estudo das fases fenológicas do algodão (*Gossypium hirsutum* L.). **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**. Garça, São Paulo. Ano X. Número 20. 2011. Periódico Semestral.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed., Bookman, Porto Alegre, 2009.
- SOUZA, F.H. DÜBBERN de. **Produção de sementes de guandu**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007.
- SOUZA, D. M.; MADARI, B. E.; GUIMARÃES, F. F. Aplicação de técnicas multivariadas e inteligência artificial na análise de espectros de infravermelho para determinação de matéria orgânica em amostras de solos. **Química Nova**, v.35, n.9, p. 1738-1745, 2012.

## **CAPÍTULO II**

### **PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DA TORTA DE ALGODÃO ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

---

## RESUMO

Objetivou-se, com este estudo desenvolver e validar equações de predição para determinar a composição bromatológica da torta de algodão utilizando a espectroscopia da refletância no infravermelho próximo, utilizando os espectros coletados pelos espectrômetros Perten DA 7250 e FOSS 5000 e com diferentes processamentos. As amostras de torta de algodão foram obtidas com a Fábrica de Rações Golfinho LTDA, situada em Sobral – CE. A referida fábrica processa o caroço de algodão proveniente dos estados da Bahia, Piauí e Maranhão, representando assim o material comercializado no Nordeste. As amostras foram escaneadas *in natura* no NIR Perten. Para análise exploratória dos espectros utilizou-se o *software The Unscrambler 10.2* para identificação e retirada de *outliers*, que são amostras anômalas que interferem na qualidade dos modelos, posteriormente a esta análise foi feita a seleção de amostras para compor o banco de calibração, a ferramenta usada para fazer esta seleção foi a “*Evenly Distributed Samples*”, que seleciona as amostras aos pares, de acordo com as especificações do usuário. As amostras selecionadas foram moídas e escanadas novamente em NIR PERTEN e FOSS 5000. Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos por meio de metodologias tradicionalmente aplicadas em laboratório de nutrição animal. O desempenho dos modelos foi avaliado de acordo com os erros médios de calibração (RMSEC) e validação (RMSECV), coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e relação de desempenho de desvio dos modelos (RPD). A análise exploratória dos dados por meio da análise de componentes principais (PCA) mostrou não haver formação de grupos e que existia similaridade entre amostras presentes no banco de dados. Na avaliação dos resultados de referência, observou-se uma boa variação quanto a composição bromatológica, um fator importante para modelos de calibração. Com base nos scores da relação de desempenho de desvio dos modelos (RPD), em geral os modelos foram considerados ajustados o que permite prever a composição da torta de algodão. Ainda baseado nestes scores de RPD, os modelos desenvolvidos a partir do NIR FOSS apresentaram melhores resultados do que os desenvolvidos pelo NIR Perten, exceto para os parâmetros proteína e fibra em detergente ácido que foram melhores no NIR Perten.

**Palavras-chave:** Alimento alternativo, composição bromatológica, NIRS, subproduto

## ABSTRACT

The objective was to develop and validate prediction equations to determine the bromatologic composition of the cottonseed cake using the near infrared reflectance spectroscopy, using the spectra collected by the Perten DA 7250 and FOSS 5000 spectrometers and with different processing. The cottonseed cake samples were obtained from the Fábrica de Rações Golfinho LTDA, located in Sobral – CE. Said factory processes the cotton seed from the states of Bahia, Piauí and Maranhão, representing the material sold in the Northeast. The samples were scanned in natura in NIR Perten. For exploratory analysis of the spectra used the software The Unscrambler 10.2 for identification and removal of outliers, which are anomalous samples that interfere in the quality of the models, after this analysis was made the selection of samples to compose the calibration bank, the tool used to make this selection was the "Evenly Distributed Samples", which selects the samples in pairs, according to the user's specifications. The selected samples were ground and scanned again in NIR PERTEN and FOSS 5000. The values of the reference parameters were obtained by methods traditionally applied in animal nutrition lab. The performance of the models was evaluated according to the average calibration errors (RMSEC) and validation (RMSECV), coefficient of determination ( $R^2$ ) and ration performance of deviation (RPD). The exploratory analysis of the data through principal component analysis (PCA) showed no group formation and there was similarity between samples present in the database. In the evaluation of the reference results, there was a good variation in chemical composition, an important factor for calibration models. Based on the scores of the ration performance to deviation of models (RPD), in general the models were considered adjusted which allows predicting the composition of the cottonseed cake. Still based on these RPD scores, the models developed from the FOSS NIR presented better results than those developed by the Perten NIR, except for the acid detergent protein and fiber parameters that were better in the Perten NIR.

Keywords: Alternative food, bromatological composition, NIRS, subproduct

## 1. INTRODUÇÃO

A cotonicultura é uma das culturas de maior relevância no contexto mundial devido ao seu papel socioeconômico, tendo em 2014 uma produção mundial de 46.633 toneladas (FAOSTAT, 2016). No Brasil a produção em 2015 foi de 4,067 toneladas (IBGE, 2016).

A cultura do algodão sempre girou em volta do setor têxtil, a pluma é o produto principal e as sementes um subproduto da produção. O caroço representa cerca de 62,5% do peso do produto antes do beneficiamento. A partir deste subproduto são obtidos coprodutos como o línter (curtas fibras de algodão que permanecem aderidas ao caroço), o óleo bruto, a casca e a torta - sendo está o resíduo da extração do óleo (Araújo et al, 2005).

Do beneficiamento do algodão são obtidos 37 a 43% de fibra (plumas) e 57 a 63% de caroço. Após um processo conhecido como fiação a fibra pode ser utilizada na indústria têxtil. O caroço também é processado industrialmente, originando 5,5% de línter, 15,2% de óleo bruto, 47,7% de torta, 25,7% de casca e 5% de resíduo (Ferreira e Freire, 2007).

O tipo de processamento do caroço de algodão para a extração do óleo é o que vai dar origem a torta e ao farelo. O farelo é obtido quando são utilizados solventes (processo químico) e prensagem (processo físico). Já para obtenção da torta é utilizada apenas a prensagem (Paim, *et al* 2010).

Destaca-se entre os parâmetros de avaliação do valor nutricional dos alimentos, notadamente, em ruminantes o conhecimento das frações protéicas e fibrosas. Estes parâmetros têm sido determinados geralmente por meio das técnicas de kjeldahl (AOAC, 1995) e Van Soest et al., (1991), respectivamente. No entanto, estes métodos demandam grande quantidade de tempo para obtenção dos resultados e apresentam custo elevado, além do uso de reagentes químicos com alto potencial poluente.

Nesse sentido, a espectrometria de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) apresenta-se como método alternativo bastante promissor por suas características de precisão e acurácia, além de evitar a destruição das amostras e a geração de resíduos químicos (Ferreira, 2013).

O princípio da técnica NIRS baseia-se na absorção de energia eletromagnética,

com comprimento de onda situado na região do infravermelho próximo (950 a 2500 nm), ocasionado pelas vibrações das ligações covalentes existentes entre os elementos presentes nas substâncias orgânicas (Van Kempem e Jackson, 1996). A quantidade de radiação absorvida é específica para cada tipo de ligação, de forma que é possível identificar simultaneamente diferentes moléculas orgânicas através de seu padrão espectral de absorbância luminosa (Vogel, 2002).

Por tratar-se de um método rápido e com custo reduzido, a espectrometria de reflectância no infravermelho próximo pode contribuir otimizando o tempo de obtenção dos resultados e reduzindo os custos referentes às análises dos alimentos. Existe uma variedade de equipamentos NIR com diferentes faixas espectrais e resolução para obtenção dos espectros, devido ao tipo de detector e tecnologia de cada equipamento.

Objetivou-se, portanto, desenvolver equações de predição para determinar a composição bromatológica da torta de algodão utilizando a espectroscopia da reflectância no infravermelho próximo, utilizando os espectros coletados pelos espectrômetros PERTEN DA 7500 e FOSS 5000.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Local**

O processo de obtenção dos dados espectrais foi realizado no Laboratório de Nutrição Animal (LANA), da Embrapa Caprinos e Ovinos, em Sobral, CE a 3°42' de latitude Sul e 40°21' de longitude Oeste.

### **2.2 Procedimento de coleta de amostras**

As amostras de torta de algodão foram obtidas através de uma parceria com a Fábrica de Rações Golfinho LTDA, situada em Sobral – CE. A referida fábrica processa o caroço de algodão proveniente dos estados da Bahia, Piauí e Maranhão, representando assim o material comercializado no Nordeste. As amostras foram coletadas

mensalmente em sacos plásticos por um período de 12 meses, totalizando 314 amostras coletadas, que foram destinadas ao Laboratório de Nutrição Animal (LANA), da Embrapa Caprinos e Ovinos, para os procedimentos analíticos.

## 2.3 Análises Laboratoriais

### 2.3.1 Instrumentação

Para coleta dos espectros de reflectância na região do infravermelho próximo foi utilizado o espectrômetro NIR PERTEN® modelo DA 7250 (Pertten Instruments, Hägersten, Suécia) que possui uma faixa de leitura espectral entre 950-1650 nanômetros (nm) com resolução de 5 nm, o tempo médio de leitura é de 13 segundos.

O espectrômetro NIR FOSS© 5000 (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark) possui uma faixa de leitura espectral entre 1100-2500 nm com intervalo de leitura de 2 nm, com tempo médio de leitura entre 40-45 segundos.

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

### 2.3.2 Coleta dos espectros

No Lana da Embrapa Caprinos e Ovinos, todas as 314 amostras coletadas foram escaneadas para obtenção de espectros em espectrômetro Pertten® DA 7250, sem nenhum processamento físico. Utilizando o *software The Unscrambler X* versão 10.2 (CAMO Software Inc., Oslo, Noruega), os espectros foram submetidos a uma análise exploratória multivariada de reconhecimento padrão não supervisionada, chamada de

PCA (*Principal Component Analysis*), permitiu verificar a distribuição e a existência de agrupamentos das amostras.

### 2.3.3 Seleção de amostras e criação de banco de dados

Realizou-se uma seleção no conjunto amostral com o objetivo de evitar análises químicas desnecessárias, com a retirada de amostras que não contribuiriam com capacidade de predição dos modelos (Sousa *et al.*, 2011). A ferramenta “*Evenly Distributed Samples*” (EDS) do *software The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc, Oslo, Norway), foi utilizada para selecionar as amostras. A EDS seleciona as amostras aos pares, de acordo com as especificações do usuário, partindo das amostras mais distantes do conjunto de dados e distribuindo dentro de cada componente principal (PC) criados a partir da PCA.

As amostras selecionadas foram moídas em moinho tipo Willy com peneira de 1mm, após foram acondicionadas em saco de papel e secas em estufa com ventilação forçada de ar a 65°C por 6hr, para padronizar a umidade, e colocadas em dessecador para estabilizar a temperatura ambiente (Lyons, 1990). Após foram escaneadas no espectrômetro NIR Perten® DA 7250 e NIR FOSS© 5000. A sala do laboratório onde ficam os espectrômetros a temperatura e umidade são controladas, 22°C e 50% respectivamente, para evitar possíveis interferências na coleta dos espectros.

Antes da seleção foi realizada uma varredura em busca de *outliers* no banco total (314 espectros brutos), para isso utilizou-se a ferramenta “*Mark Outlier*” do *software The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc,Oslo, Norway) através da distância de mahalanobis (H). Nessa varredura 105 amostras foram consideradas *outliers* e retiradas do banco de dados. Após esta etapa foi feito outra PCA no banco de dados com 209 amostras. Após foi utilizada a EDS no gráfico PCA criado, onde foram definidos sete fatores – 7PCs, que é o número padrão ótimo definido pela literatura, a partir desta seleção foi obtido um conjunto amostral com 169 amostras que contemplam a variação do banco amostral.

### 2.3.4 Análises físico-químicas

As análises da composição bromatológica realizadas foram a determinação da matéria seca (MS), por secagem em estufa a 105°C durante 24 horas, cinzas por incineração em mufla a 550°C durante 4 horas e matéria orgânica (MO) foi calculada como a diferença entre a MS e o teor de cinzas (AOAC, 1995), o teor de nitrogênio total (N) foi determinado pelo método Kjeldahl utilizando as técnicas descritas em AOAC (1995) e para conversão dos valores de N em proteína bruta (PB) foi utilizado o fator de correção 6,25. Os teores de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA), utilizando sacos de poliéster com porosidade de 25 µm e analisados em autoclave, conforme metodologia descrita por Senger et al (2008).

Para determinação da digestibilidade da matéria seca *in vitro* (DVIMS) foi realizado com sacos F-57 ANKOM® e a incubação em DAISY<sup>II</sup> Incubator (ANKOM® Technology Corp.) segundo metodologia descrita por Holden (1999), após o tempo os saquinhos com o resíduo foram retirados e lavados em água corrente e tratados com solução detergente neutro (Van Soest, 1994), a mesma utilizada na determinação do teor de FDN, por 40 minutos a 110°C em autoclave, os sacos foram secos em estufa a 105°C por 12 horas e pesados e para determinação de Extrato Etéreo (EE) foi realizado pesando 1 grama de amostra em saco de filtro XT4 ANKOM® e a análise realizada em equipamento semiautomático ANKOM XT15 (ANKOM Technology Corporation, Fairport, NY, EUA) segundo metodologia proposta por Galvani *et al* (2015).

### 2.3.5 Análises quimiométrica dos dados

O *software The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc,Oslo, Norway) foi utilizado para realização da análises multivariadas e aplicação de diferentes pré-processamentos matemáticos nos espectros.

Os pré-processamentos são aplicados para minimizar o efeito de problemas associados ao espalhamento de luz característico da mensuração por reflectância difusa, e permitir uma melhor modelagem dos constituintes desejados. Os pré-tratamentos

foram: correção multiplicativa de sinal (Multiple Scatter Correctio - MSC), variação normal padrão (SNV), SNV combinado com a remoção de tendência (*De-trending*), derivada de primeira ou segunda ordem Savitzky-Golay (SG) com janela variando de 1 a 10 pontos, MSC com SG ou SNV com SG.

O método de regressão utilizado para desenvolvimento dos modelos foi o da Regressão por Mínimos Quadrados (PLS), que considera os valores de referência obtidos pelos métodos físico-químicos de laboratório como variável dependente e as variáveis obtidas a partir dos espectros como variáveis independentes dos modelos de regressão múltipla.

Foi realizada uma validação cruzada como uma forma de primeira avaliação e validação do desempenho dos modelos.

#### 2.3.6 Seleção dos modelos

Os modelos foram selecionados com base no coeficiente de determinação da calibração e da validação ( $R^2_{cal}$ ,  $R^2_{val}$ ), número de fatores (variáveis latentes) e relação de desempenho de desvio (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD) dos modelos. A fórmula para se calcular seria:

$$RPD = Sd / RMSECV$$

Onde RMSECV = erro médio de validação cruzada e Sd = desvio padrão da amostra (análise do nutriente). Chang *et al* (2001) classificou os valores obtidos por essa relação em três categorias: 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  $R^2 < 0,5$ .

## 2.4 Validação externa

Para avaliar o desempenho dos modelos de forma mais realística, seguiu-se recomendações de Pasquini (2003), sendo selecionados 25% das amostras antes criação dos modelos, que passaram a constituir um banco de dados de validação independente.

A seleção de amostras foi feita através do algoritmo de Kennard-Stone (Kennard e Stone, 1969), que se baseia na distância euclidiana para selecionar amostras que representem toda a variabilidade do conjunto de dados estudado (Sousa et al., 2011).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Análise exploratória e seleção das amostras

Na figura 1 são exibidos os espectros de 314 amostras de torta de algodão, todas escaneadas *in natura*, obtidos numa faixa de 950 a 1650nm. É perceptível uma variação sistêmica, espalhamento, nos espectros. O espalhamento dos espectros decorre em função de variações na composição química e características físicas das amostras, tal como tamanho de partículas, superfície e cor (MI *et al*, 2013). A torta de algodão *in natura* é obtida em postas, onde as partículas são desuniformes e grosseiras, esta característica física das amostras pode ter favorecido o espalhamento, por causar desvios nos feixes de luz, emitido pelo equipamento para obtenção dos espectros.

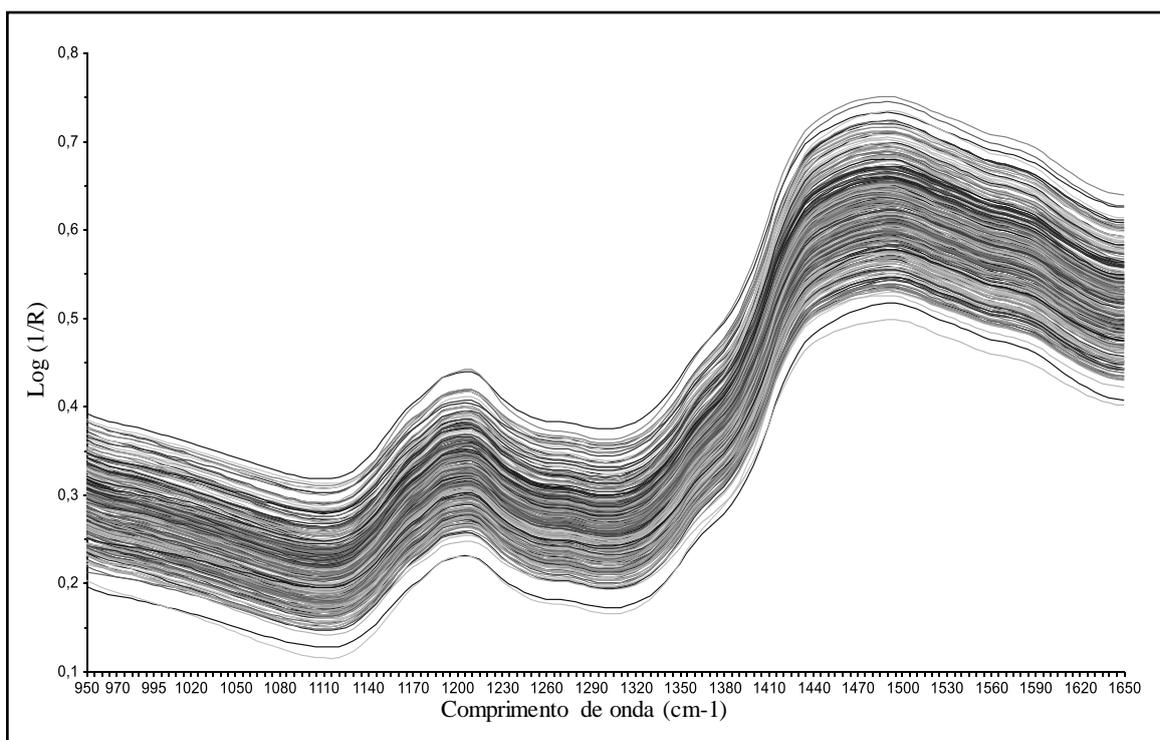


Figura 1. Espectros de 314 amostras *in natura* de torta de algodão na região de 950 1650 nm, obtido a partir do NIR Pertem DA 7250

Para analisar a distribuição das amostras e observar possíveis agrupamentos foi realizada uma análise exploratória usando a técnica de reconhecimento padrão não supervisionado PCA (*Principal Component Analysis*). Em geral, as técnicas de análise exploratória são empregadas para investigar as diferenças ou semelhanças entre amostras de um determinado conjunto (Beeb *et al*, 1998).

Os espectros utilizados para a construção do gráfico PCA, estavam “brutos”, pois não receberam nenhum tratamento (MSC, SNV). A Figura 2 apresenta os escores do PC-1 (94% da variância explicada) *versus* PC-2 (4% da variância explicada). Não houve formação de grupos, e observando os limites propostos por *Hotteling* (Hotelling, 1993), as amostras apresentavam-se bem distribuídas nos quadrantes dentro dos limites.

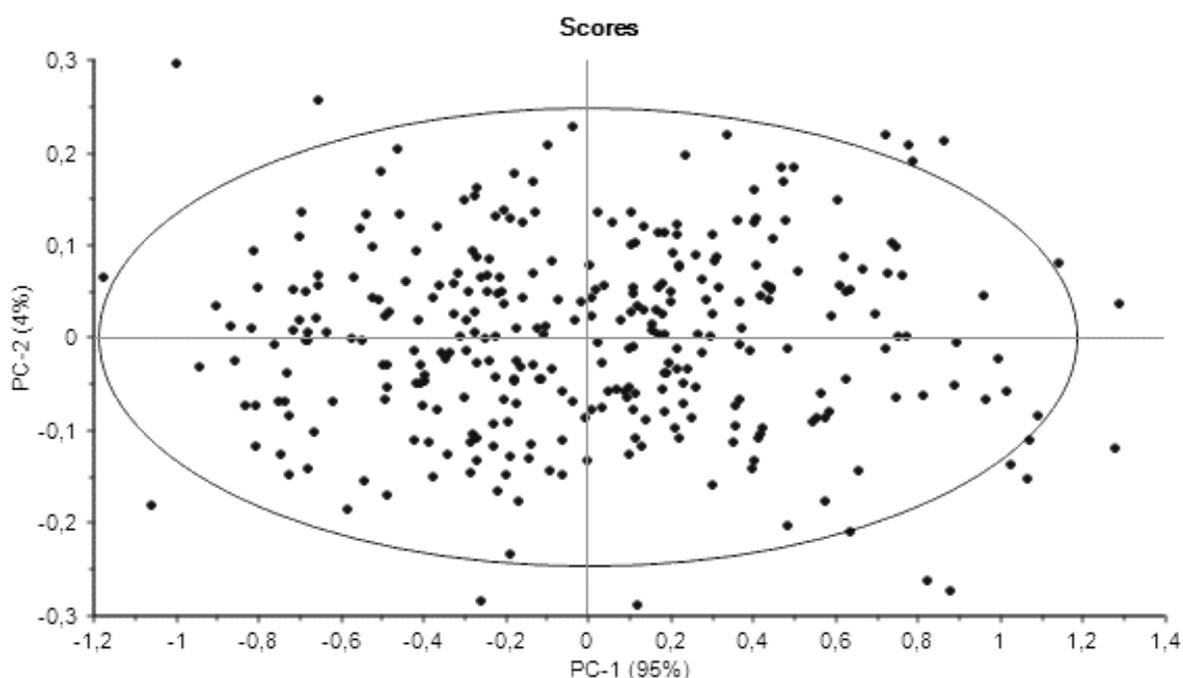


Figura 2. Gráficos dos escores de PC1 (96%) versus PC2 (4%) das amostras de torta de algodão coletadas durante um ano em fábrica de ração com elipse de *Hotelling* ( $P>0,05$ ).

A seleção de um subconjunto amostral por meio de 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. A partir da ferramenta “*Evenly Distributed Samples*” foram selecionadas as amostras de referência para desenvolver os modelos.

### 3.2. Análise dos dados de referência

A estatística descritiva contendo os valores médios, mínimos e máximos; os desvios padrões (DP) e coeficientes de variação (CF) dos parâmetros que foram utilizados como referência para o desenvolvimento dos modelos de calibração podem ser visualizados na tabela 2.

Tabela 2. Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de torta de algodão

NUTRIENTES	MÉDIA	MINIMO	MÁXIMO	CV (%) <sup>2</sup>
MS	89,83 ± 2,10 <sup>1</sup>	81,60	93,16	2,33
MO*	95,02 ± 0,33 <sup>1</sup>	88,57	95,89	6,57
MM*	4,98 ± 0,33 <sup>1</sup>	4,11	6,14	0,34
PB*	35,50 ± 4,39 <sup>1</sup>	26,27	45,20	12,38
FDN*	39,96 ± 3,70 <sup>1</sup>	31,27	52,56	9,25
FDA*	25,79 ± 4,29 <sup>1</sup>	18,54	38,74	16,63
EE*	11,00 ± 1,14 <sup>1</sup>	8,51	13,65	10,36
DIVMS*	82,00 ± 3,19 <sup>1</sup>	72,03	89,79	3,89
DIVMO*	80,46 ± 3,04 <sup>1</sup>	71,81	87,64	3,78

\*Em base de matéria seca; <sup>1</sup>Desvio padrão; <sup>2</sup>Coefficiente de variação; MS – matéria seca, MM – matéria mineral, MO – matéria orgânica, PB – proteína bruta, FDN – fibra em detergente neutro, FDA – fibra em detergente ácido, EE – extrato etéreo, DIVMS – digestibilidade *in vitro* da matéria seca e DIVMO – digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica.

Os valores médios encontrados para MM (4,98), PB (35,50) e EE (11,00) foram superiores aos valores encontrados por Miranda (2015) (4,35% MM; 26,49% PB e 8,87% EE) e Barbosa (2016) (4,29% MM; 22,71% PB e 8,87% EE). Os valores de MS, FDN e FDA (89,83%, 39,96% e 25,79%, respectivamente) obtidos neste estudo foram inferiores aos encontrados por Miranda (2015) (94,49 MS; 45,12% FDN e 31,16% FDA) e Barbosa (2016) (90,15% MS; 42,67% FDN e 32,08% FDA). Os resultados encontrados no presente estudo, quando comparados aos encontrados por Valadares Filho et al (2001) foram superiores para digestibilidade *in vitro* da matéria seca (82,00 vs 59,87%) e digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica (80,46 vs 55,47%).

A composição bromatológica dos alimentos varia em função de fatores intrínsecos do próprio alimento, tratos culturais, tratamento e processamento que recebem nas fabricas de rações. Quando observados os valores mínimos e máximos percebe-se uma grande variação entre esses valores, essa variação é decorrente dos fatores citados anteriormente.

### 3.3 Desenvolvimento dos modelos

Os modelos de predição dos constituintes da torta de algodão foram desenvolvidos a partir dos espectros das amostras secas e moídas escaneadas no NIR Perten e FOSS. Os espectros da torta *in natura* foram utilizados para análise exploratória do banco de dados.

Depois de gerados os modelos aplicando todos os pré-tratamentos e transformações, foi selecionado o melhor modelo para cada parâmetro, de acordo com os critérios: valores mais baixos de erros médios, de calibração (RMSEC) e de validação (RMSECV), resultados mais altos de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e RPD (Chang *et al.*, 2001; Pasquini, 2003; Landau *et al.*, 2006). Os melhores pré-tratamentos empregados nos dados dos espectros para cada parâmetro modelado estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – O melhor pré-tratamento empregado sobre os dados espectrais para cada parâmetro modelado de torta de algodão

Equipamentos	Modelos	Correção para o espalhamento da luz	Transformações		
Perten	MS	-	SNV	Segunda derivada	3 pontos
	MO	MSC	-	Primeira derivada	1 ponto
	MM	-	-	Segunda derivada	1 ponto
	PB	MSC	-	Segunda derivada	3 pontos
	FDN	-	-	Segunda derivada	3 pontos
	FDA	-	-	Segunda derivada	1 ponto
	EE	-	-	Segunda derivada	1 ponto
	DIVMS	MSC	-	Segunda derivada	1 ponto
	DIVMO	-	SNV	Segunda derivada	3 pontos
FOSS	MS	MSC	-	Segunda derivada	10 pontos
	MO	-	-	Primeira derivada	5 pontos
	MM	MSC	-	-	-
	PB	-	-	Segunda derivada	5 pontos
	FDN	-	-	Primeira derivada	1 ponto
	FDA	MSC	-	Primeira derivada	3 pontos

EE	MSC	-	Segunda derivada	1 ponto
DIVMS	MSC	-	Segunda derivada	1 ponto
DIVMO	-	SNV	Primeira derivada	1 ponto

### 3.4 Modelos de calibração, validação cruzada e predição (validação externa)

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os modelos selecionados para previsão dos parâmetros avaliados para as amostras de torta de algodão. Outros parâmetros estatísticos também são apresentados nas tabelas, como o número de variáveis latentes ou número de fatores e o número de amostras usadas para calibração e a RPD.

Tabela 4. Resultados estatísticos do desempenho dos modelos de predição desenvolvidos a partir do espectrômetro Perten

Modelos	Calibração				Validação cruzada			Predição		
	N <sup>♦</sup>	F <sup>*</sup>	R <sup>2♦</sup>	SEC <sup>•</sup>	R <sup>2♦</sup>	SECV <sup>■</sup>	RPD <sup>□</sup>	N <sup>♦</sup>	R <sup>2♦</sup>	SEP <sup>▲</sup>
MS	126	11	0,73	1,02	0,47	1,44	1,43	43	0,46	1,44
MO	125	8	0,59	0,21	0,45	0,24	1,37	44	0,42	0,22
MM	127	3	0,55	0,22	0,46	0,24	1,32	42	0,49	0,21
PB	127	4	0,72	2,43	0,67	2,65	1,66	42	0,31	2,93
FDN	125	7	0,64	2,21	0,53	2,54	1,45	42	0,25	2,62
FDA	124	6	0,82	1,86	0,67	2,56	1,67	45	0,47	2,48
EE	123	4	0,65	0,66	0,44	0,84	1,35	39	0,60	0,68
DIVMS	118	9	0,66	1,79	0,55	2,08	1,53	45	NA	3,77
DIVMO	122	5	0,61	1,98	0,52	2,18	1,39	46	0,30	1,90

♦número de amostras utilizadas; \* número de fatores; ♦ coeficiente de determinação; •erro padrão da calibração; ■erro padrão da validação cruzada; □relação de desvio padrão; ▲ erro padrão da predição.

Para os modelos desenvolvidos a partir do NIR Perten o número de fatores (variáveis latentes) variaram de 3 a 11. O número de fatores ou variáveis latentes indica a complexidade do modelo. Quanto mais fatores o modelo utiliza, mais complexo e instável ele tende a ficar. Seguindo esse conceito os modelos para MS e DIVMS tendem a serem os mais instáveis e os mais estáveis são MM, PB e EE. O modelo que

apresentou melhor desempenho em relação aos outros foi o modelo de fibra em detergente ácido (FDA) com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,82 para calibração, 0,67 para validação cruzada e 0,47 para predição. O modelo para prever o teor de MM foi o que apresentou os menores  $R^2$  para calibração (0,55), validação cruzada (0,46), contudo o valor de predição (0,49) sendo superior ao  $R^2$  de validação cruzada.

Tabela 5. Resultados estatísticos do desempenho dos modelos de predição desenvolvidos a partir do espectrômetro FOSS.

Modelos	Calibração				Validação cruzada			Predição		
	N♦	F* <sup>*</sup>	R <sup>2</sup> ♦	SEC•	R <sup>2</sup> ♦	SECV▪	RPD□	N♦	R <sup>2</sup> ♦	SEP▲
MS	127	10	0,61	1,24	0,47	1,47	1,59	42	0,29	1,52
MO	122	11	0,62	0,19	0,52	0,22	1,50	44	0,27	0,24
MM	122	10	0,60	0,20	0,47	0,23	1,43	43	0,39	0,23
PB	122	6	0,63	2,42	0,50	2,83	1,43	46	0,44	3,01
FDN	126	6	0,51	2,51	0,36	2,92	1,31	43	0,07	3,77
FDA	125	8	0,70	2,36	0,61	2,73	1,57	44	0,44	2,91
EE	124	4	0,62	0,61	0,42	0,86	1,32	39	0,17	0,86
DIVMS	119	11	0,66	1,78	0,55	2,05	1,89	40	0,29	2,12
DIVMO	121	4	0,48	2,27	0,42	2,44	1,54	48	0,24	2,51

♦ número de amostras utilizadas; \* número de fatores; ♦ coeficiente de determinação; • erro padrão da calibração; ▪ erro padrão da validação cruzada; □ relação de desvio padrão; ▲ erro padrão da predição.

Para os modelos desenvolvidos a partir do NIR FOSS o número de fatores (variáveis latentes) variaram de 4 a 11. Os modelos para MS, MM, MO e DIVMS tendem a serem os mais instáveis e os mais estáveis são MM, PB e EE. O modelo que apresentou melhor desempenho em relação aos outros foi o modelo de fibra em detergente ácido (FDA) com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,70 para calibração, 0,61 para validação cruzada e 0,44 para predição. O modelo para prever o teor de DIVMO foi o que apresentou os menores  $R^2$  para calibração (0,48), validação cruzada (0,42) e de predição (0,24).

Ao observar a Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD). Os modelos foram classificados em três categorias conforme descrito por Chang *et al* (2001).

Nos modelos desenvolvidos pelo NIR Perten, com relação ao desvio residual de

previsão, os parâmetros MS, PB, FDA e DIVMS foram classificados como modelos ajustados, Classe B. O modelo de MM, FDN, EE e DIVMO tiveram a classificação Classe C, ou seja, modelo não confiável.

Os modelos desenvolvidos a partir do NIR FOSS os parâmetros MS, MO, MM, PB, FDA, DIVMS e DIVMO foram classificados como modelos ajustados, Classe B. Os demais parâmetros (FDN e EE) foram tidos como modelos não confiáveis, Classe C.

#### **4. CONCLUSÃO**

Com base nos scores do RPD, em geral os modelos foram considerados ajustados o que permite prever a composição da torta de algodão. Ainda baseado nestes scores de RPD, os modelos desenvolvidos a partir do NIR FOSS apresentaram melhores resultados do que os desenvolvidos pelo NIR Perten, exceto para os parâmetros proteína e fibra em detergente ácido que foram melhores no NIR Perten.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A.E.; SILVA, C.A.D.; FREIRE, E.C. et al. **Cultura do algodão herbáceo na agricultura familiar**. EMBRAPA-CNPA, Centro Nacional de Pesquisa de Algodão. Campina Grande, PB, 2005.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY – AOAC. **Official methods of analysis**. 16.es. Alington: AOAC International, 1995, 1025p.
- BARBOSA, E. N. R. **Torta de algodão com suplementação enzimática para frangos de corte**. Recife, 2016. Tese (doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M. B., **Chemometrics: A Practical Guide**, Wiley, New York, 1998.
- BERCHIELLI, T. T.; PIRES, A. V.; OLIVEIRA, S. G. **Nutrição de ruminantes**. Jaboticabal, SP, Funep, 2006. 398p.
- 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.
- CONNOLLY, L., KINSELLA, A., QUINLAN, G., MORAN, B. **National Farm Survey 2008**. 2010. Athenry, Republic of Ireland, Teagasc.
- FAOSTAT <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> . Acesso em 03 de junho de 2017
- FERREIRA, I.L.; FREIRE, E.C. In: FREIRE, E.C. **Industrialização da Pluma**. 1. ed. Brasília: ABRAPA, cap. 25, p. 871-887,2007.
- FERREIRA, D. S. **Aplicação de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade em soja e quinoa**. Campinas, 2013. 115p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.
- GALVANI, D. B.; MARTINS, T. P. Determinação de extrato etéreo em amostras vegetais com uso de solvente sob alta pressão: avaliação do equipamento semiautomático ANKOM XT15. **Embrapa Caprinos e Ovinos-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**.
- GOES, R, H, de T, e B, de; TRAMONTINI, R, de C, M.; ALMEIDA, G, D, de; CARDIM, S, T.; RIBEIRO, J.; OLIVEIRA, L, A, de; MOROTTI, F.; BRABES, K, C, da S.; OLIVEIRA, E, R, de. **Degradabilidade ruminal da matéria seca e proteína bruta de diferentes subprodutos agroindustriais utilizados na alimentação de bovinos**. Rev. Bras. Saúde Prod. An., v.9, n.3, p. 715-725, out/dez, 2008.

- HOLDEN, L. A. Comparison of methods of in vitro matter digestibility for ten feeds. **J. Dairy Sci.**, 82(8):1791-1794, 1999.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**, 2014. Disponível em <https://www.embrapa.br/agropensa/producao-agricola-municipal>. Acesso em 03 de julho de 2017.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. **Computer Aided Design of Experiments. Technometrics**. v. 11, n. 1, p. 137 – 148, 1969.
- LYONS, R. K. **Fecal indices of nutritional status of free-ranging cattle using near infrared reflectance spectroscopy**. 1990. 280 f. Tese Ph.D. Diss.Texas A&M Univ., College Station.
- LANDAU, S.; GLASSER, T.; DVASH, L. Monitoring nutrition in small ruminants with the aid of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technology: A review. **Small Ruminant Research**, v. 61, p. 1 – 11, 2006.
- MI, J.; ZHANG, L.; ZHAO, L.; LI, J.. Particle size regression correction for NIR spectrum based on the relationship between absorbance and particle size. **Frontiers of Optoelectronics**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.216-223, 16 abr. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12200-013-0320-3>.
- MIRANDA, L. M. B. de. **Valores Nutricionais do farelo de algodão e sua utilização em substituição parcial ao farelo de soja em dietas com ou sem suplementação de enzimas para frango de corte**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Zootecnia, Universidade Estadual Vale do Acaraú - Uva, Sobral, 2015.
- PAIM, P.T., LOUVANDINI, H., McMANUS, M.C., ABDALLA, L.A. Uso de subprodutos do algodão na nutrição de ruminantes. **Ciênc. vet. tróp.**, Recife-PE, v. 13, no 1/2/3, p. 24 - 37 - janeiro/dezembro, 2010.
- PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. Campinas-SP: **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p.198-219, 2003.
- SENGER, C.C.D.; KOZLOSKI, G.V.; BONNECARRÈRE SANCHEZ, L.M.; MESQUITA, F.R.; ALVES, T.P.; CASTAGNINO, D.S. Evaluation of autoclave procedures for fibre analysis in forage and concentrate feedstuffs. **Animal Feed Science and Technology**, v.146, n.1-2, p.169-174, 2008.
- SILVA, I.P.F.; JUNIOR, J.F.S.; ARALDI, R.; TANAKA, A.A.; GIROTTO, M.; BOSQUÊ, G.G.; LIMA, F.C.C. Estudo das fases fenológicas do algodão (*Gossypium hirsutum* L.). **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**. Garça, São Paulo. Ano X. Número 20. 2011. Periódico Semestral
- SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L.; MILAGRES, F. R.; ALMEIDA, D. P. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das analyses

de madeiras de Eucalyptus spp. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n.3, p.591-599, 2011.

TEIXEIRA, A.S. **Alimentos e alimentação dos animais**. Lavras, UFLA - FAEPE, 402 p., 1998

VAN KEMPEN, T. A. T. G; JACKSON, D. NIRS may provide rapid evaluation of amino acids. **Feedstuffs**, v.68, p.12-15, 1996.

VAN SOEST, P.J.; ROBERTSON, J.B.; LEWIS, B.A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, v.74, n.10, p.3583-3597, 1991.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2002.

### **CAPÍTULO III**

#### **PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DO FEIJÃO GUANDU ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

---

## RESUMO

Objetivou-se, com este estudo desenvolver equações de predição para determinar a composição bromatológica do feijão guandu utilizando a espectroscopia da refletância no infravermelho próximo, utilizando os espectros coletados pelos espectrômetros PERTEN DA 7500 e FOSS 5000 e com diferentes processamentos. As amostras de feijão guandu foram obtidas da germinação de sementes em casa de vegetação, parte das sementes eram provenientes do banco de Germoplasma da Embrapa Sudeste e outra parte foi coletada em feiras e mercados de diversas regiões do país. Foram coletadas 77 amostras, pois ocorreu um ataque de pragas na casa de vegetação. Devido o reduzido número de amostras foram separadas as partes da planta (caule e folhas), visando ampliar a composição do banco amostral. As amostras *in natura* foram escaneadas em NIR Perten, posteriormente foram pré-secas e moída e reescaneadas em NIR Perten e FOSS. Utilizou-se o *software The Unscrambler 10.2* para realizar uma análise exploratória dos espectros, a técnica utilizada para explorar os dados foi a análise de componentes principais (PCA), a qual permite verificar a distribuição das amostras e a existência de grupos. Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos por meio de metodologias tradicionalmente aplicadas em laboratório de nutrição animal. O desempenho dos modelos foi avaliado de acordo com os erros médios de calibração (RMSEC) e validação (RMSECV), coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e relação de desvio dos modelos (RPD). Na avaliação dos resultados de referência, observou-se uma boa variação quanto a composição bromatológica, um fator importante para modelos de calibração. Os modelos produzidos com amostras pré-secas e moídas, escaneadas em espectrômetros NIR Perten e FOSS, foram superiores àqueles desenvolvimentos com amostras *in natura* para predição da composição do feijão guandu. A partir desses resultados ressalta-se a importância de pré-processamento para se obter modelos com bom desempenho.

**Palavras-chave:** Alimento alternativo, análise de alimentos e composição físico-química

## ABSTRACT

The objective of this study was to develop prediction equations to determine the bromatological composition of pigeon pea using near-infrared reflectance spectroscopy, using the spectra collected by the PERTEN DA 7500 and FOSS 5000 spectrometers and with different processing. The pigeon pea samples were obtained from seed germination in a greenhouse. Part of the seeds came from the Bank of Germplasm of Embrapa Sudeste and another part was collected in fairs and markets of several regions of the country. 77 samples were collected because an attack of pests in the greenhouse. Due to the small number of samples were separated parts of the plant (stalk and leaves), to enlarge the composition of the sample database. The in-nature samples were scanned in NIR Perten, later they were pre-dried and ground and re-scanned in NIR Perten and FOSS. Using the software, The Unscrambler 10.2 to perform an exploratory analysis of the spectra, the technique used to explore the data was principal component analysis (PCA), which allows to verify the distribution of the samples and the existence of groups. The values of the reference parameters were obtained by methods traditionally applied in animal nutrition lab. The performance of the models was evaluated according to the average calibration errors (RMSEC) and validation (RMSECV), coefficient of determination ( $R^2$ ) and ration performance of deviation (RPD). In the evaluation of the reference results, there was a good variation in chemical composition, an important factor for calibration models. The models produced with pre-dried and ground samples, scanned in NIR Perten and FOSS spectrometers, were superior to those developments with in-nature samples to predict the composition of pigeon pea. From these results, the importance of pre-processing to obtain models with good performance is emphasized.

Keywords: Alternative food, food analysis and physicochemical composition

## 1. INTRODUÇÃO

Para alguns países dos continentes africano, asiático e países de zona tropical e subtropical, a cultura do feijão-guandu (*Cajanus cajan* (L.) Mill sp) tem um papel substancial devido as diversas finalidades de uso dadas a esta planta. De acordo com Godoy (2000), trata-se de uma planta rústica que tem a capacidade de aguentar estresse hídrico e solos de baixa fertilidade.

No Brasil o guandu é utilizado em diversas regiões para vários propósitos, porém sua mais frequente utilização é na alimentação animal, tanto como pastagem exclusiva ou consorciada, como também na forma de forragem verde, de feno e como componente de mistura em silagens (Godoy, 2004).

O feijão-guandu apresenta uma grande diversidade genética com mais de 100 cultivares já desenvolvidos, assim o melhoramento genético vem trabalhando para obter plantas mais resistentes e com melhores índices de produtividade com base nos desempenhos agrônômicos das plantas e fazendo também uma caracterização morfológica das mesmas.

Tradicionalmente as forrageiras tem seu valor nutricional avaliado envolvendo processos químicos longos e complexos, onde são utilizados reagentes químicos que geram resíduos que acabam indo parar no meio ambiente, por falta de coleta destes resíduos nos laboratórios. O método de espectroscopia da reflectância no infravermelho próximo (NIRs) é um método computadorizado, rápido, de baixo custo operacional, que não destrói as amostras e não requer a utilização de reagentes químicos, por estes motivos o NIR é um método promissor em alternativa aos métodos clássicos de análises químicas-bromatológicas (Ferreira, 2013).

O princípio da técnica NIRS é baseado na absorção de energia eletromagnética, com comprimento de onda situado na região do infravermelho próximo (950 a 2500 nm), ocasionado pelas vibrações das ligações covalentes existentes entre os elementos presentes nas substâncias orgânicas (Van Kempem e Jackson, 1996). A quantidade de radiação absorvida é específica para cada tipo de ligação, assim através do padrão espectral de absorbância luminosa é possível identificar simultaneamente diferentes moléculas orgânicas (Vogel, 2002).

Por tratar-se de um método rápido e com custo reduzido, a espectrometria de reflectância no infravermelho próximo pode contribuir otimizando o tempo de obtenção

dos resultados e reduzindo os custos referentes às análises dos alimentos. Existe uma variedade de equipamentos NIR com diferentes faixas espectrais e resolução para obtenção dos espectros, devido ao tipo de detector e tecnologia de cada equipamento.

Objetivou-se, portanto, desenvolver equações de predição para determinar a composição bromatológica do feijão-guandu utilizando a espectroscopia da refletância no infravermelho próximo, utilizando os espectros coletados pelos espectrômetros PERTEN DA 7500 e FOSS 5000.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Local do experimento**

O experimento foi conduzido na Embrapa Caprinos e Ovinos, em Sobral, CE a 3°42' de latitude Sul e 40°21' de longitude Oeste.

Foram semeadas dez plantas de 51 acessos de feijão guandu, onde cinco plantas seriam utilizadas para as análises laboratoriais (n=255) e as outras cinco para caracterização morfo-fisiológica.

A germinação dos acessos foi em casa de vegetação no mês de fevereiro de 2015, e o cultivo deu-se da germinação dos acessos até julho de 2015.

A casa de vegetação possui duas salas com uma área de aproximadamente 100,3 m<sup>2</sup> cada. A climatização da casa de vegetação é feita por um sistema de resfriamento evaporativo do ar (*pad-fan*) baseado num processo de umidificação adiabática que consiste em forçar a passagem do ar externo à instalação, por meio de exaustores através de um painel de material poroso umedecido com água, em que os exaustores posicionados paralelamente entre si na parede oposta ao painel (Steidle e Zolnier, 2010). O sistema de irrigação funciona por aspersão automática, sendo acionado quatro vezes ao dia, às 10:00; 13:00; 16:00 e 00:00 horas, com precipitação de 12 mm/dia.

Parte das sementes dos acessos foram cedidas pela Embrapa Pecuária Sudeste – São Carlos/SP, cuja a unidade possui um BAG (Banco Amostral de Germoplasma) do feijão guandu, que já foi caracterizado para região do cerrado brasileiro, 21 acessos e os outros 31 acessos, foram coletados em mercados e feiras livres de cidades do

nordeste/sudeste brasileiro (Tabela 6).

Contudo, ocorreu um intenso ataque de pragas, principalmente pelo percevejo de renda (*Gargaphia torresi* Costa Lima, 1922) durante o cultivo dos acessos de feijão guandu, que provocou perdas significativas no número de amostras e as plantas que resistiram ao ataque algumas apresentavam poucas folhas, em decorrência de queda pelas injúrias sofridas, e outras plantas possivelmente mais resistentes apresentavam inflorescências. Dessa forma, foram coletadas 77 plantas e a coleta foi realizada após 200 dias do plantio e foram enviadas ao Laboratório de Nutrição Animal (LANA), da Embrapa Caprinos e Ovinos, em Sobral, CE.

Tabela 6. Acessos de feijão guandu e respectivos locais de coleta.

Trat	Acesso	Procedência	Trat	Acesso	Procedência
1	FG-JAN/14-01	Januária-MG	27	FG-g119-99/14-27	São Carlos-SP
2	FG-MOC/14-02	Montes Claros-MG	28	FG-g146-97/14-28	São Carlos-SP
3	FG-ALE/14-03	Januária-MG	29	FG-g154-95/14-29	São Carlos-SP
4	FG-JAN/14-04	Januária-MG	30	FG-g184-97/14-30	São Carlos-SP
5	FG-BAH/14-05	Sul da Bahia	31	FG-g109-99/14-31	São Carlos-SP
6	FG-MOC/14-06	Montes Claros-MG	32	FG-g137-99/14-32	São Carlos-SP
7	FG-MOC/14-07	Montes Claros-MG	33	FG-g5-94/14-33	São Carlos-SP
8	FG-SOB/14-08	Sobral-CE	34	FG-g8-95/14-34	São Carlos-SP
9	FG-SOB/14-09	Sobral-CE	35	FG-g124-95/14-35	São Carlos-SP
10	FG-MOC/14-10	Montes Claros-MG	36	FG-g58-95/14-36	São Carlos-SP
11	FG-JAN/14-11	Januária-MG	37	FG-g59-95/14-37	São Carlos-SP
12	FG-RV/14-12	Ribeirão Vermelho-MG	38	FG-g66-95/14-38	São Carlos-SP
13	FG-RV/14-13	Ribeirão Vermelho-MG	39	FG-g3-94/14-39	São Carlos-SP
14	FG-ODS/14-14	Januária-MG	40	FG-g186-99/14-40	São Carlos-SP
15	FG-CPP/14-15	Carnaubal-CE	41	FG-CAN/14- 41	Januária-MG
16	FG-IRAU/14-16	Irauçuba-CE	42	FG-CAN/14-42	Januária-MG
17	FG-ODS/14-17	Januária-MG	43	FG-CAN/14-43	Januária-MG
18	FG-IRAU/14-18	Irauçuba-CE	44	FG-IMBÉ/14-44	Vale do Imbé- MG
19	FG-PALMA/14-19	Palmas-TO	45	FG-IMBÉ/14-45	Vale do Imbé- MG
20	FG-PALMA/14-20	Palmas-TO	46	FG-IMBÉ/14-46	Vale do Imbé- MG
21	FG-g17c-94/14-21	São Carlos-SP	47	FG-CMM/14-47	Catundinha-MG

22	FG-g18-95/14-22	São Carlos-SP	48	FG-CMM/14-48	Catundinha-MG
23	FG-g19b-94/14-23	São Carlos-SP	49	FG-CMM/14-49	Catundinha-MG
24	FG-g19m-95/14-24	São Carlos-SP	50	FG-CMM/14-50	Catundinha-MG
25	FG-g1m-95/14-25	São Carlos-SP	51	FG-MED/14-51	Medina-MG
26	FG-g47-94/14-26	São Carlos-SP	52	CV.Super N – 52	Comercial

## 2.2. Análises laboratoriais

### 2.2.1 Coleta dos espectros

Para aumentar a variabilidade da composição química do banco amostral, por causa do número de amostras, as plantas foram separadas em partes, caule e folhas (Berardo, 1997). Porém as plantas que apresentavam pouca quantidade de folhas e não possibilitavam a separação dos constituintes foram mantidas intactas. Para coleta dos espectros das amostras *in natura*, as amostras foram fracionadas em aproximadamente a 1,0 cm.

A coleta dos espectros das amostras *in natura* foi realizada em aparelho Perten® DA 7250 NIR. Após 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.

Os espectros das amostras pré-secas e moídas, foram coletados em dois diferentes espectrômetros NIR, Perten® DA 7250 NIR e NIR FOSS© 5000 (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark), porém antes da coleta dos espectros as amostras foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar a 55°C por 6 horas, para padronizar a umidade e então colocadas em dessecador para estabilizar a temperatura ambiente (Lyons, 1990).

### 2.2.2 Análises físico-químicas

As análises da composição bromatológica realizadas foram a determinação da matéria seca (MS), por secagem em estufa a 105°C durante 24 horas, cinzas por incineração em mufla a 550°C durante 4 horas e matéria orgânica (MO) foi calculada como a diferença entre a MS e o teor de cinzas (AOAC, 1995). Os teores de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA), utilizando sacos de poliéster com porosidade de 25 µm e analisados em autoclave, conforme metodologia descrita por Senger et al (2008).

Para determinação da digestibilidade da matéria seca *in vitro* (DVIMS) foi realizado com sacos F-57 ANKOM® e a incubação em DAISY<sup>II</sup> Incubator (ANKOM® Technology Corp.) segundo metodologia descrita por Holden (1999), após o tempo os saquinhos com o resíduo foram retirados e lavados em água corrente e tratados com solução detergente neutro (Van Soest, 1994), a mesma utilizada na determinação do teor de FDN, por 40 minutos a 110°C em autoclave, os sacos foram secos em estufa a 105°C por 12 horas e pesados.

### 2.2.3 Análises quimiométrica dos dados

O *software The Unscrambler*® versão 10.2 (Camo Inc,Oslo, Norway) foi utilizado para realização da análises multivariadas e aplicação de diferentes pré-processamentos matemáticos nos espectros.

Os pré-processamentos são aplicados para minimizar o efeito de problemas associados ao espalhamento de luz característico da mensuração por reflectância difusa, e permitir uma melhor modelagem dos constituintes desejados. Os pré-tratamentos foram: correção multiplicativa de sinal (MSC), variação normal padrão (SNV), SNV combinado com a remoção de tendência (*De-trending*), derivada de primeira ou segunda ordem Savitzky-Golay (SG) com janela variando de 1 a 10 pontos, MSC com SG ou SNV com SG.

O método de regressão utilizado para desenvolvimento dos modelos foi o da Regressão por Mínimos Quadrados (PLS), que considera os valores de referência

obtidos pelos métodos físico-químicos de laboratório como variável dependente e as variáveis obtidas a partir dos espectros como variáveis independentes dos modelos de regressão múltipla.

Foi realizada uma validação cruzada como uma forma de primeira avaliação e validação do desempenho dos modelos.

#### 2.2.4 Seleção dos modelos

Os modelos foram selecionados com base no coeficiente de determinação da calibração e da validação ( $R^2_{cal}$ ,  $R^2_{val}$ ), número de fatores (variáveis latentes) e relação de desempenho de desvio (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD) dos modelos. A fórmula para se calcular seria:

$$RPD = Sd / RMSECV$$

Onde RMSECV = erro médio de validação cruzada e Sd = desvio padrão da amostra (análise do nutriente). Chang *et al* (2001) classificou os valores obtidos por essa relação em três categorias: 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. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Análise exploratória e seleção das amostras

Na figura 3 são exibidos os espectros de 142 das amostras de feijão guandu, escaneadas *in natura* e pré-secas moídas obtidos numa faixa de 950 a 1650nm, NIR Perten e FOSS 5000, respectivamente. É perceptível uma variação sistêmica, espalhamento, nos espectros. O espalhamento dos espectros decorre em função de variações na composição química e características físicas das amostras, tal como tamanho de partículas, superfície e cor (MI *et al*, 2013).

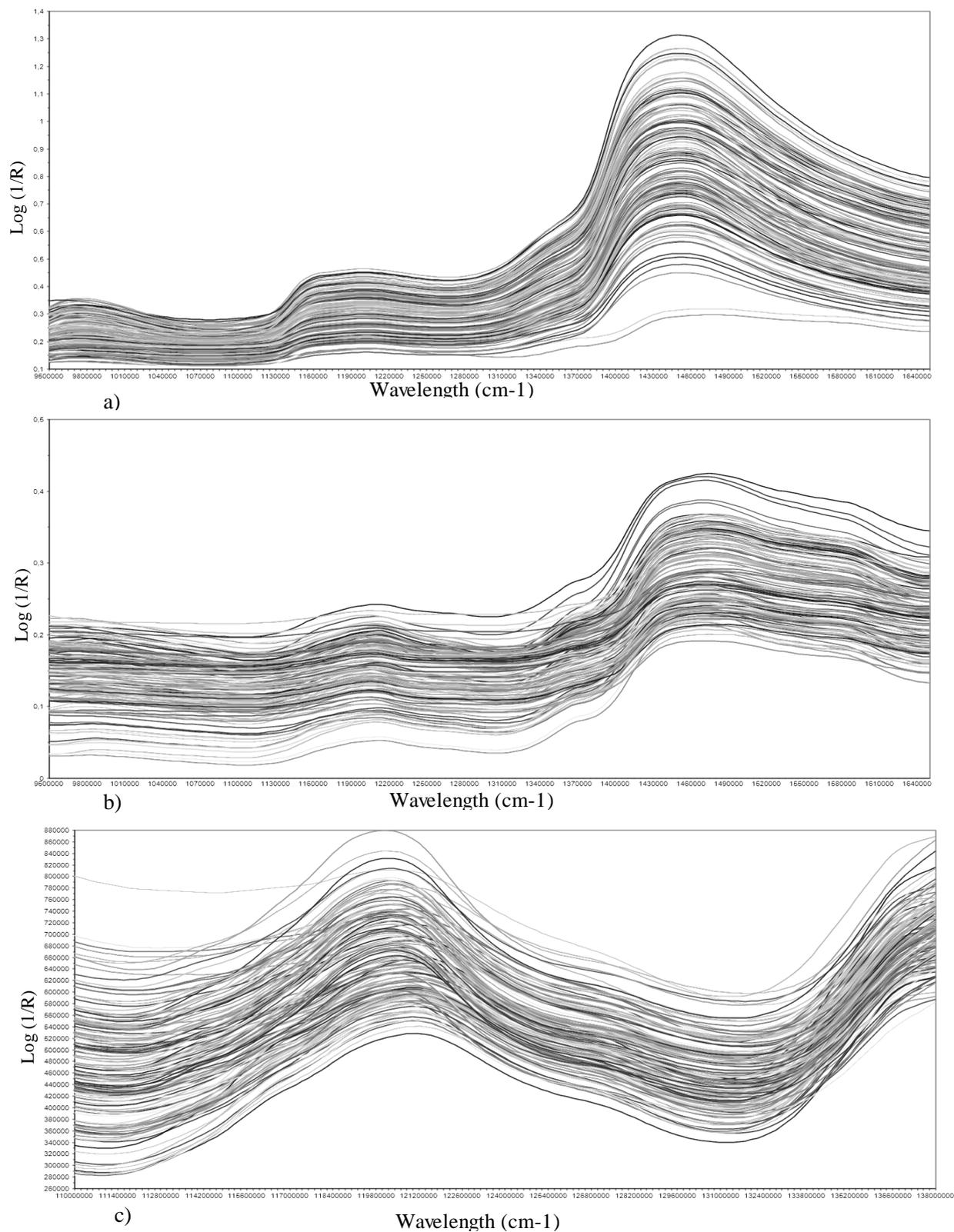


Figura 3 – Espectros de 142 amostras de feijão guandu *in natura* e pré-seca moída, na região de 950 a 1650 nm, (a): *in natura* Pertem, (b): pré-seca moída Pertem e (c): pré-seca moída FOSS.

Observa-se variações sistêmicas em todos os conjuntos espectrais, contudo manteve-se um perfil espectral semelhante em cada conjunto. Para analisar a distribuição das amostras e observar possíveis agrupamentos foi realizada uma análise exploratória usando a técnica de reconhecimento padrão não supervisionado PCA (*Principal Component Analysis*). Em geral, as técnicas de análise exploratória são empregadas para investigar as diferenças ou semelhanças entre amostras de um determinado conjunto (Beeb *et al*, 1998).

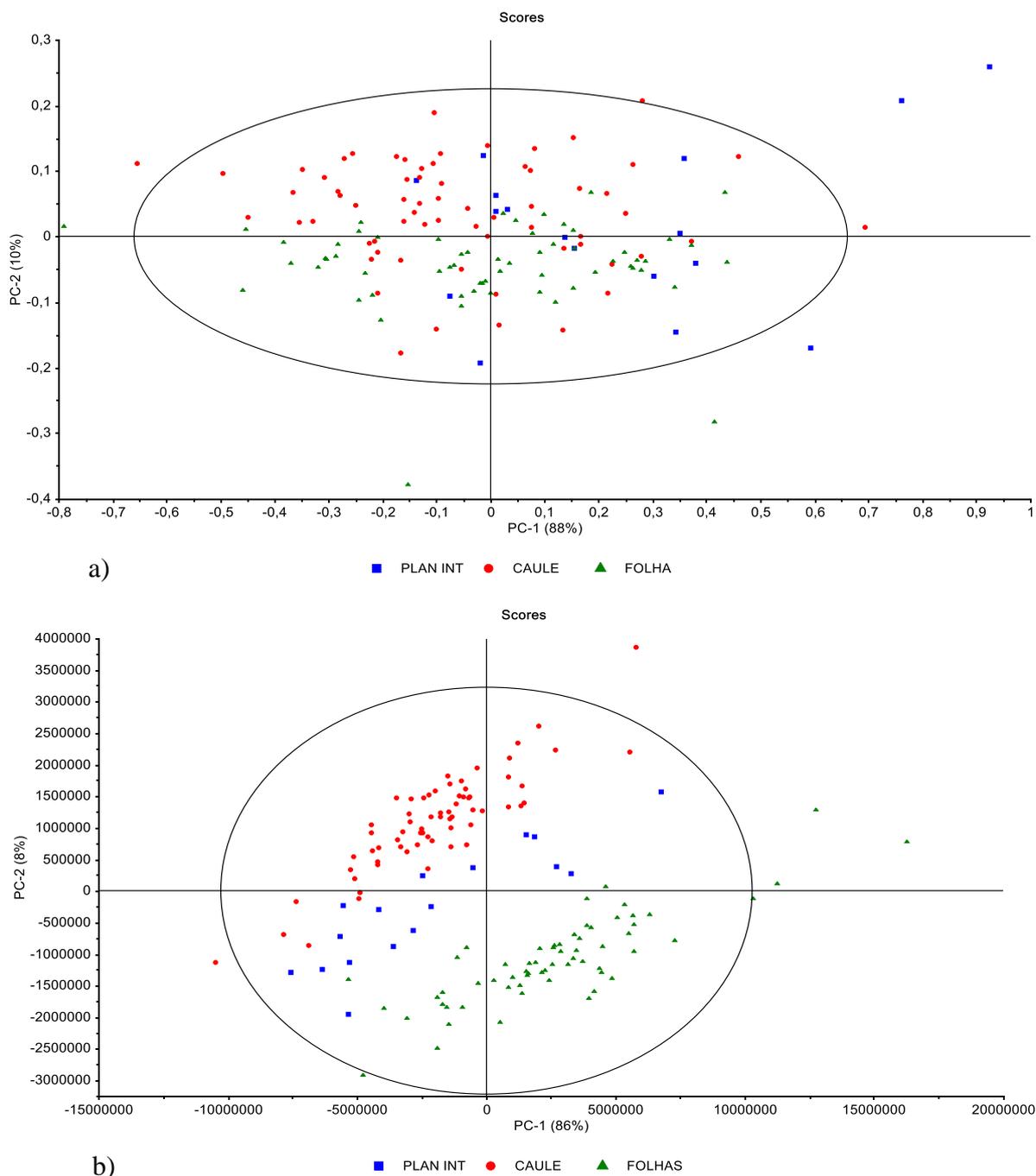


Figura 4 – Gráficos de PCA de partes das plantas de feijão guandu com limites de *Hotteling*, a): Perten PC-1 (88%) versus PC-2 (10%) e (b): FOSS PC – 1 (86%) versus (8%).

A figura 4 apresenta os escores do PC-1 (88% da variância explicada) *versus* PC-2 (10% da variância explicada) para NIR Perten e PC-1 (86% da variância explicada) *versus* PC-2 (8% da variância explicada) para NIR FOSS. No PCA criado a partir dos espectros do espectrômetro Perten não houve formação de grupos para as partes das plantas. Entretanto no PCA obtido a partir do espectrômetro FOSS houve formação de grupos ficaram distintos para as partes das plantas, mesmo ocorrendo essa separação as amostras permaneceram nos limites propostos por *Hotteling* (Hotelling, 1993).

### 3.2. Análise dos dados de referência

A estatística descritiva contendo os valores médios, mínimos e máximos; os desvios padrões (DP) e coeficientes de variação (CF) dos parâmetros que foram utilizados como referência para o desenvolvimento dos modelos de calibração podem ser visualizados na tabela 7.

Tabela 7. Estatística descritiva dos parâmetros avaliados em amostras de feijão guandu

NUTRIENTES	MÉDIA	MINIMO	MÁXIMO	CV (%) <sup>2</sup>
MS	35,20 ± 7,70 <sup>1</sup>	22,00	58,09	21,87
MO*	93,01 ± 3,10 <sup>1</sup>	85,13	98,14	3,33
MM*	6,90 ± 3,10 <sup>1</sup>	1,86	14,84	43,99
FDN*	67,10 ± 9,90 <sup>1</sup>	43,58	67,10	14,71
FDA*	79,60 ± 13,20 <sup>1</sup>	31,63	57,46	23,01
DIVMS*	85,70 ± 5,20 <sup>1</sup>	70,80	85,71	6,07
DIVMO*	85,10 ± 5,30 <sup>1</sup>	69,75	85,13	6,19

\*Em base de matéria seca; <sup>1</sup>Desvio padrão; <sup>2</sup>Coefficiente de variação; MS – matéria seca, MM – matéria mineral, MO – matéria orgânica, FDN – fibra em detergente neutro, FDA – fibra em detergente ácido, DIVMS – digestibilidade *in vitro* da matéria seca e DIVMO – digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica.

Os valores de composição química do feijão guandu obtidos no presente estudo foram próximos aos encontrados por Valadares Filho et al. (2001) para os teores de MS (35,20 *vs* 35,46%) e MM (6,90 *vs* 6,58%), inferior para MO (93,01 *vs* 95,26%) e superior para FDN (67,10 *vs* 58,48) e FDA (79,60 *vs* 58,48).

A composição bromatológica dos alimentos varia em função de fatores inerentes do próprio alimento, tratos culturais, variações climáticas, características do solo e aos diversos cultivares. Quando observados os valores mínimos e máximos percebe-se uma grande variação entre esses valores, essa variação é decorrente dos fatores citados anteriormente.

### 3.3 Desenvolvimento dos modelos

Os modelos de predição dos constituintes do feijão guandu foram desenvolvidos a partir dos espectros das amostras *in natura* e pré-secas e moídas escaneadas em NIR Perten e FOSS.

Depois de gerados os modelos aplicando todos os pré-tratamentos e transformações, foi selecionado o melhor modelo para cada parâmetro, de acordo com os critérios: valores mais baixos de erros médios, de calibração (RMSEC) e de validação (RMSECV), resultados mais altos de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e RPD (Chang *et al*, 2001; Pasquini, 2003; Landau *et al*, 2006). Os melhores pré-tratamentos empregados nos dados dos espectros para cada parâmetro modelado estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – O melhor pré-tratamento empregado sobre os dados espectrais para cada parâmetro modelado de feijão guandu.

Equipamentos	Modelos	Correção para o espalhamento da luz		Transformações	
		SNV	<i>Detrend</i>		
	MS	SNV	<i>Detrend</i>	Segunda derivada	1 ponto
	MO	-	-	Segunda derivada	1 ponto
Perten	MM	-	-	Segunda derivada	3 pontos
<i>In natura</i>	FDN	SNV	<i>Detrend</i>	Segunda derivada	5 pontos
	FDA	-	-	Segunda derivada	3 pontos
	DIVMS	SNV	<i>Detrend</i>	Primeira derivada	1 ponto
	DIVMO	SNV	<i>Detrend</i>	Primeira derivada	1 ponto

	MS	-	-	Segunda derivada	3 pontos
	MO	-	-	Segunda derivada	1 ponto
	MM	-	-	Segunda derivada	1 ponto
Pertem pré-seca e moída	FDN	MSC	-	-	-
	FDA	-	-	Primiera derivada	1 ponto
	DIVMS	-	-	Primiera derivada	10 pontos
	DIVMO	-	-	Primeira derivada	8 pontos
	MS	-	-	Segunda derivada	5 pontos
	MO	MSC	-	-	-
	MM	MSC	-	Segunda derivada	3 pontos
FOSS Pré-secas e moída	FDN	MSC	-	Segunda derivada	5 pontos
	FDA	SNV	<i>Detrend</i>	-	-
	DIVMS	MSC	-	-	-
	DIVMO	MSC	-	-	-

### 3.4 Modelos de calibração, validação cruzada

Na Tabela 9 é apresentada as estatísticas descritivas dos modelos selecionados para previsão dos parâmetros avaliados para as amostras de feijão guandu. Outros parâmetros estatísticos também são apresentados nas tabelas, como o número de variáveis latentes ou número de fatores e o número de amostras usadas para calibração e a RPD.

Para os modelos de previsão da composição bromatológica de feijão guandu *in natura* o número de fatores (variáveis latentes) variou de 5 a 10. O número de fatores ou variáveis latentes indica a complexidade do modelo. Quanto mais fatores for utilizado para criação do modelo, mais complexo e instável ele tende a ficar. Seguindo esse conceito o modelo para DIVMO - 10 fatores, tende a ser o mais instável e o mais estável é o de MM com 5 fatores. Os valores de coeficientes de determinação de calibração

Tabela 9 – Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para predição da composição do feijão guandu

Aparelho/amostras	Parâmetro	N	Nº fatores	Correlação	R <sup>2</sup> C	RMSEC	R <sup>2</sup> V	RMSECV	RPD
Pertem <i>In natura</i>	MS	142	6	0,83	0,70	4,19	0,54	5,16	1,49
	MO	139	6	0,85	0,73	1,58	0,68	1,74	1,78
	MM	142	5	0,87	0,76	1,76	0,72	1,89	1,64
	FDN	142	7	0,91	0,83	4,01	0,80	4,34	2,28
	FDA	142	7	0,93	0,86	4,82	0,82	5,55	2,37
	DIVMS	142	8	0,90	0,81	2,23	0,74	2,62	1,98
	DIVMO	142	10	0,89	0,80	2,30	0,74	2,69	1,97
Pertem Pré-secas e moídas	MS	142	9	0,73	0,54	5,17	0,30	6,43	1,19
	MO	142	6	0,91	0,83	1,23	0,74	1,56	1,98
	MM	142	6	0,91	0,83	1,23	0,74	1,56	1,98
	FDN	142	5	0,95	0,91	3,93	0,89	4,37	2,26
	FDA	140	4	0,93	0,87	3,51	0,85	3,79	3,48
	DIVMS	142	7	0,71	0,71	2,75	0,67	2,96	1,75
	DIVMO	142	8	0,85	0,73	2,69	0,66	3,05	1,73
FOSS Pré-secas e moídas	MS	142	5	0,72	0,53	5,23	0,45	5,68	1,35
	MO	142	5	0,90	0,82	1,29	0,77	1,44	2,15
	MM	142	5	0,90	0,81	1,29	0,71	1,63	1,90
	FDN	135	9	0,94	0,83	3,09	0,86	3,49	2,83
	FDA	141	5	0,95	0,90	4,10	0,88	4,48	2,94
	DIVMS	135	10	0,90	0,81	2,05	0,75	2,41	2,15
	DIVMO	137	9	0,89	0,79	2,20	0,74	2,51	2,11

Matéria seca – MS; Matéria orgânica – MO; Matéria mineral – MM; Fibra em detergente neutro – FDN; Fibra em detergente ácido – FDA; Digestibilidade *in vitro* da matéria seca – DIVMS; Digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica; Número de amostras – N.

( $R^2C$ ) variaram de 0,70 a 0,86%, sendo o melhor desempenho para o modelo para fibra em detergente ácido (FDA), com  $R^2C = 0,86\%$  e coeficiente para determinação da validação cruzada ( $R^2CV$ ) = 0,82. O modelo para prever o teor de MS foi o que apresentou os menores  $R^2C$  (0,70) e  $R^2CV$  (0,54).

Observando os resultados dos modelos desenvolvidos a partir das amostras pré-secas e moídas, em dois equipamentos NIR (Perten e FOSS). Todos os modelos apresentaram bom desempenho, com  $R^2C$  variando de 0,71 a 0,91% e 0,79 a 0,90%, NIR Perten e FOSS, respectivamente. Para o NIR Perten, os fatores variaram de 4 (FDA) a 9 (MS), enquanto que para o NIR FOSS, foram de 5 (MS, MO, MM e FDN) a 10 (DIVMO). O parâmetro MS obteve o menor desempenho tanto para o NIR Perten quanto para o NIR FOSS,  $R^2C$  0,54 e 0,53%, respectivamente.

O desempenho dos modelos *in natura* foi menor quando comparado aos resultados obtidos a partir das amostras pré-secas e moídas. Este baixo desempenho pode estar associado ao elevado conteúdo de água e ao tamanho das partículas das amostras *in natura*.

A água é um forte absorvente de radiação infravermelha, incluindo a região do espectro NIR. Em alimentos com teores de umidade entre 70-90% a absorção de radiação infravermelha é semelhante à de água pura, a faixa de maior absorção vai de 1400 a 1430 nm (Buning-Pfaue, 2003). Essa absorção do infravermelho feita pela água limita a compreensão de regiões importantes do espectro NIR. Outro fator que pode ter contribuído é o tamanho de partículas, visto que esta característica física das amostras interfere diretamente na difusão da radiação do infravermelho (MI *et al*, 2010).

Ao observar a Relação de Desempenho de Desvio dos modelos (*Ratio of Performance to Deviation* – RPD). Os modelos foram classificados em três categorias conforme descrito por Chang *et al* (2001).

Com relação ao desvio residual de previsão, os modelos desenvolvidos para as amostras *in natura*, os parâmetros FDN e FDA foram classificados como modelos excelentes, Classe A. Os parâmetros MS, MO, MM, DIVMS e DIVMO tiveram a classificação Classe B, ou seja, modelo ajustados.

Os modelos desenvolvidos para a partir do NIR Perten para as amostras pré-secas e moídas os parâmetros FDN e FDA foram classificados em excelentes, Classe A. Os parâmetros MO e MS possuem  $R^2C$  de 0,83, porem foram classificados como ajustados, Classe B, isto deve ter ocorrido devido, o seu erro médio de validação (RMSECV) ter

prejudicado a avaliação pelo RPD. Os parâmetros DIVMS e DIVMO também foram classificados como ajustados, Classe B. Apenas o parâmetro MS foi classificado em Classe C, ou seja, modelos não confiáveis.

Os modelos desenvolvidos para a partir do NIR FOSS para as amostras pré-secas e moídas os parâmetros MO, FDN, FDA, DIVMS E DIVMO foram classificados como excelentes, Classe A, o parâmetro MM foi classificado como ajustado, Classe B, e o parâmetro para MS ficou na Classe C, modelos não confiáveis. Os modelos para o NIR FOSS

#### **4. CONCLUSÃO**

Os modelos produzidos com amostras pré-secas e moídas, escaneadas em espectrômetros NIR Perten e FOSS, foram superiores àqueles desenvolvimentos com amostras *in natura* para predição da composição do feijão guandu. A partir desses resultados ressalta-se a importância de pré-processamento para se obter modelos com bom desempenho.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY – AOAC. **Official methods of analysis**. 16.es. Alington: AOAC International, 1995, 1025p.
- BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M. B., **Chemometrics: A Practical Guide**, Wiley, New York, 1998.
- BERARDO, N. et al. Near infrared calibration of chemical constituents of Cajanus cajan (pigeon pea) used as forage. **Animal Feed Science and Technology**, [s.l.], v. 69, n. 1-3, p.201-206, nov. 1997. Elsevier.
- BÜNING-PFAUE H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chem.**, 82, 107–115. 2003.
- 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.
- FERREIRA, D. S. **Aplicação de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade em soja e quinoa**. Campinas, 2013. 115p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>. Acesso em: 05 out. 2015.
- GODOY, R. Seleção e Melhoramento de Guandu Forrageiro na Embrapa Pecuária Sudeste. **EMBRAPA-CNPQSE**. São Carlos - SP, jun. 2000, nº 28, p1-6. (Circular Técnica).
- GODOY, R.; FUSHITA, A.T.; SOUSA, F. H. DÜBBERN de. Caracterização de Onze Linhagens Puras de Guandu Seleccionadas em São Carlos, SP. **R. Bras. Zootec.**, v.33, n.6, p.2206-2213, 2004 (Supl. 3).
- GONZAGA, F.B. **Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para a Região no Infravermelho Próximo**. Campinas, 2006. 117p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- HOLDEN, L. A. Comparison of methods of in vitro matter digestibility for ten feeds. **J. Dairy Sci.**, 82(8):1791-1794, 1999.
- HOUÉROU, H. Le. Cajanuscajan (L.) Mill sp. Disponível em: [www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Gbase/data/Pf000150.HTM](http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Gbase/data/Pf000150.HTM). Acesso em: 10 mar. 2015.
- HOTELLING, H.J. Ed. **Psych.**, 24: 417–441, 489–520 (1933).

- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. **Computer Aided Design of Experiments. Technometrics.** v. 11, n. 1, p. 137 – 148, 1969.
- LANDAU, S.; GLASSER, T.; DVASH, L. Monitoring nutrition in small ruminants with the aid of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technology: A review. **Small Ruminant Research**, v. 61, p. 1 – 11, 2006.
- MI, J.; ZHANG, L.; ZHAO, L.; LI, J.. Particle size regression correction for NIR spectrum based on the relationship between absorbance and particle size. **Frontiers of Optoelectronics**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.216-223, 16 abr. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12200-013-0320-3>.
- PASQUINI C., 2003, “Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications”, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, 198 – 219.
- PAZ, L.G. da; LUPCHINSKI, E.W.L.; SANTOS, M.V.F. dos; SILVA, J.A.A. da. Efeito do nitrogênio e estirpes de *Bradyrhizobium* na fixação do nitrogênio e desenvolvimento do guandu (*Cajanus cajan* (L.) Mill sp.) cv. Fava Larga. **Revista Científica de Produção Animal**, v.2, p.96-106, 2000.
- PROVAZI, M.; CAMARGO, L. H. G.; SANTOS, P. M.; GODOY, R. Descrição botânica de linhagens puras selecionadas de guandu. **Revista Brasileira de Zootecnia.**, v.36, n.2, p. 328-334, 2007.
- SANTOS, C. A. F. Guandu Petrolina: Opção na Produção de Grãos para a Agricultura Familiar. Petrolina **EMBRAPA/CPATSA**, 2000. 6 p.
- SENGER, C.C.D.; KOZLOSKI, G.V.; BONNECARRÈRE SANCHEZ, L.M.; MESQUITA, F.R.; ALVES, T.P.; CASTAGNINO, D.S. Evaluation of autoclave procedures for fibre analysis in forage and concentrate feedstuffs. **Animal Feed Science and Technology**, v.146, n.1-2, p.169-174, 2008.
- SILVA, D.J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1998. 165p.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed., Bookman, Porto Alegre, 2009
- SOUZA, F.H. DÜBBERN de. **Produção de sementes de guandu**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007.
- STEIDLE NETO, A. J. e ZOLNIER S. Desempenho de um sistema de resfriamento evaporativo do ar em casa de vegetação. *Irriga, Botucatu*, 15(2): 140-150, 2010.
- TILLEY, J.M.A.; TERRY, R.A. A two-stage technique for the *in vitro* digestion of forage crops. **J. Br. Grassl. Soc.**, v. 18, p.104-111, 1963.
- VAN KEMPEN, T. A. T. G; JACKSON, D. NIRS may provide rapid evaluation of

amino acids. **Feedstuffs**, v.68, p.12-15, 1996.

VAN SOEST, P.J.; ROBERTTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starchpolysaccharies in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, v.74, n.10, p.3583-3597, 1991.

VALADARES FILHO, S.C., MACHADO, P.A.S., CHIZZOTTI, M.L. et al. CQBAL 3.0. Tabelas Brasileiras de Composição de Alimentos para Bovinos. Disponível em [www.ufv.br/cqbal](http://www.ufv.br/cqbal). Acesso em 08 de julho de 2017.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2002.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A predição da composição bromatológica da torta de algodão e feijão guandu através da espectroscopia NIR, mostrou-se eficiente. Para obtenção de resultados satisfatórios é requerido o mínimo de processamento das amostras, sendo necessário apenas fazer uma pré-secagem e moagem da amostra.

O NIR Perten possui uma resolução de leitura menor que o FOSS, contudo os resultados obtidos, observa-se que o Perten cobre uma faixa importante do espectro NIR e ambos foram eficientes na predição da composição bromatológica da torta de algodão e feijão guandu.

Fazer uma constante manutenção e alimentação do banco de calibração ao longo do tempo é essencial, pois novas variedades são desenvolvidas, novos manejos são aplicados e isso intervêm na composição química do alimento. E assim os modelos aqui desenvolvidos, não serão capazes de prever essas outras variações.

No presente trabalho devido ao número reduzido de amostras de feijão guandu foi aplicada apenas a validação interna, conhecida como *cross validation*. Deste modo, o próximo passo será a coleta de amostras para realização da validação externa.