

# PERSPECTIVA DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) NA ANÁLISE SENSORIAL DE ERVA-MATE CHIMARRÃO EM PÓ

F. A. Hansel<sup>1</sup>, M. Rakocevic<sup>1</sup>, L. Fontoura<sup>1</sup>, M. Guiotoku<sup>1</sup>, W. L. E. Magalhães<sup>1</sup>

## Resumo

O objetivo desse trabalho foi realizar uma análise exploratória através da técnica de infravermelho próximo (NIR) e análises de componentes principais (PCA), no intuito de discriminar erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) pelo sabor. Para esta finalidade foram testadas as folhas originadas de varias matrizes, avaliadas no teste hedônico por uma equipe de provadores como amargas, normais e suaves. As variações cumulativas foram explicadas acima de 80% com dois componentes em todos os processos utilizados, espectros de infravermelho próximo tratados (alisamento, normalização, MSC, primeira derivada) ou não tratado. A criação de dois grupos visuais foi possível, um contendo as amostras suaves e outro com as amostras amargas e normais. Duas amostras apresentaram um comportamento anômalo, diferenciado das demais. Este trabalho demonstrou a aplicabilidade do NIR e PCA no agrupamento da erva-mate em diferentes grupos (suave e amargo/normal) baseada em notas de amargor definida por uma equipe de provadores.

**Palavras chaves:** Análise sensorial, infravermelho próximo, PCA

## PERSPECTIVE OF USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIR) IN TASTE ANALYSIS OF MATE CHIMARRÃO IN SOLID STATE

### Abstract

The aim of this work was to conduct an exploratory analysis of taste using near infrared spectroscopy (NIR) and principal component analysis (PCA) in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) "chimarrão". Leaves originated from various tree individuals were processed and classified by a taster group as bitter, sweet and normal. The total explained cumulative variation was bigger than 80% with two principal components in all processes run; treated (smoothing, normalization, MSC, and first derivative) or non-treated near infrared spectra. It was possible to create two groups named: sweet and bitter/normal. Two samples showed an outlier behavior. This work showed the applicability of NIR and PCA for classification of mate chimarrão in two different groups (sweet and bitter/normal) using a scale grade yielded by tasters.

**Keywords:** Taste analysis, near infrared, NIR, PCA

### Introdução

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é um tipo de vibração espectroscópica que utiliza energia de fóton ( $h\nu$ ), a qual abrange de  $2,65 \times 10^{-19}$  até  $7,96 \times 10^{-20}$  J e corresponde aos comprimentos de onda de 750 até 2.500 nm (número de ondas:  $13.300$  até  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ ). Essa energia é suficiente para promover os mais baixos estados excitados vibracionais, capaz de excitar qualquer molécula contendo as seguintes ligações: C-H, N-H, S-H ou OH. Um espectrômetro de NIR possui os componentes ópticos semelhantes a um equipamento de UV-Vis (*i.e.* fonte, filtros, amostrador e detector), e opera em vários modos de medida como transmitância, transfectância e reflectância difusa, só para citar alguns. Normalmente a complexidade dos espectros de NIR dificulta seu uso direto, diferente da espectroscopia de infravermelho médio (*e.g.*  $4.000$  até  $500 \text{ cm}^{-1}$ ), na qual a presença de certos grupos funcionais pode ser diagnosticada. Entretanto, se a espectroscopia de NIR não é viável para a elucidação de estruturas, a sua aplicação em conjunto com a quimiometria faz dela

---

<sup>1</sup> EMBRAPA Florestas, Estrada da Ribeira, Km 111, CEP 83411-000, Colombo, PR, Brasil. [hansel@cnpf.embrapa.br](mailto:hansel@cnpf.embrapa.br), [mima@cnpf.embrapa.br](mailto:mima@cnpf.embrapa.br), [lu\\_fontoura@yahoo.com.br](mailto:lu_fontoura@yahoo.com.br), [marcela@cnpf.embrapa.br](mailto:marcela@cnpf.embrapa.br), [wmagalha@cnpf.embrapa.br](mailto:wmagalha@cnpf.embrapa.br)

uma grande ferramenta analítica utilizada em diversos ramos da ciência e da indústria (Pasquini, 2003).

A quimiometria é o uso de técnicas matemáticas e estatísticas na extração de informação relevante de um determinado dado analítico, como no caso, os espectros de NIR. A espectroscopia no NIR e a quimiometria praticamente se desenvolveram em simbiose, e são usadas em aplicações tanto qualitativas (e.g. classificação de azeites de oliva de acordo com a sua origem) como quantitativas (e.g. determinação de teor de proteínas em grãos) de um determinado analito. A técnica comumente empregada para as análises qualitativas, fornecidas por muitos *softwares*, é conhecida como SIMCA (*Software Independent Modeling Class Analogy*), e é baseada na análise de componentes principais (PCA). Já para as análises quantitativas citam-se as técnicas de MLR (*Multiple Linear Regression*), PCR (*Principal Component Regression*) e PLS (*Partial Least Square Regression*), sendo as técnicas de PCR e PLS consideradas como técnicas padrão. Nesse ponto é conveniente mencionar que os espectros de NIR, em muitos casos, sofrem algum tipo de tratamento antes de serem empregados em análises qualitativas e quantitativas [e.g. primeira e segunda derivadas, normalização, alisamento e MSC (*Multiplicative Scatter Correction*)]. Esses procedimentos são usados principalmente para superar problemas associados a espalhamento de radiação que afetam as análises por reflectância de um sólido, além de outros problemas que distorcem a linha base dos espectros (e.g. ruídos experimentais) (Naes *et al.*, 2002).

A aplicação da espectroscopia de NIR está amplamente difundida nos setores da indústria alimentícia, de polímeros, petróleo e combustível, etc (Kelly *et al.*, 1989; McQueen *et al.*, 1995; Rohe *et al.*, 1999). A grande difusão dessa técnica na indústria é atribuída, principalmente, as suas características de ser uma análise rápida (um minuto ou menos por amostra), não destrutiva, comparativamente barata, que requer pouco ou nenhum tratamento da amostra (transferência e moagem) e possui uma resposta rápida para trabalhos em linha na produção industrial (Pasquini, 2003).

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) é originária da América do Sul e seu uso comum nas regiões sul e sudeste do Brasil, e países como Argentina, Paraguai e Uruguai é na forma de infusão. Nas empresas ervateiras é crucial a classificação das folhas de erva-mate para a qualidade final do produto. Essa classificação é realizada por funcionários experientes, o que pode incorrer muitas vezes em erros, como a perda de sensibilidade devido à longa exposição à mesma substância (saturação). A utilização de uma ferramenta analítica para classificar as folhas de erva-mate na linha de produção das ervateiras traria um enorme benefício a qualidade final do produto gerado, evitando flutuações na qualidade, e proporcionando uma classificação segura da erva-mate produzida. Considerando as características da espectroscopia de NIR, essa se apresenta como uma excelente técnica para atender as necessidades expostas. Trabalhos preliminares envolvendo a análise exploratória na classificação de folhas amargas e suaves por espectroscopia de NIR têm mostrado bons resultados (Guiotoku *et al.*, 2006). O citado trabalho consistiu na tentativa de distinguir dois grupos de folhas classificadas, por um único funcionário da Empresa Baldo, como amargas e suaves provenientes de um mesmo local (nos arredores da Empresa Baldo, em São Mateus do Sul).

O objetivo desse trabalho foi realizar uma análise exploratória utilizando a técnica de infravermelho próximo e PCA (*Principal Component Analysis*), no intuito de discriminar vários produtos de erva-mate chimarrão classificados por uma equipe de provadores como amargo, normal e suave.

## **Materiais e métodos**

As amostras de folhas de erva-mate processadas em laboratório foram coletadas de matrizes pré-classificadas na propriedade da empresa Baldo, situada no município de São Mateus do Sul-PR, e definidas como Suaves (S1-S4), normais (M1-M2) e amargas (A1-A2). Além destas, outras quatro amostras comerciais Cambona Pura e Cambona Mista (procedentes de Machadinho-RS), amostra descansada (procedente de São Mateus do Sul-PR) e Barão (procedente de Barão de Cotegipe-RS) foram gentilmente cedidas por indústrias ervateiras (Tabela 1). Os testes sensoriais utilizando escala estruturada de intensidade de amargor (notas 1-10) para as amostras foram realizados a partir do líquido da infusão das folhas em água quente (~60° C) por uma equipe de 10 provadores semi-treinados no Laboratório de Análise Sensorial da URI (ver Rakocevic *et al.*, nestes anais).

Tabela 1. Detalhes e classificação das amostras utilizadas nesse trabalho

| Nomes           | Sigla | Médias | Distribuição <sup>a</sup>   | Classificação <sup>b</sup> | Informações extras     |
|-----------------|-------|--------|---|----------------------------|------------------------|
| Amarga          | A1    | 9,1    |    | Amarga                     | Coletadas em 03/06     |
| Amarga          | A2    | 8,0    |    | Amarga                     | Coletadas em 03/06     |
| Descansada      | D1    | 7,3    |    | Amarga                     | Armazenada por 9 meses |
| Barão do Paraná | B1    | 8,3    |    | Amarga                     | Coletadas em 02/06     |
| Média           | M1    | 6,1    |    | Normal                     | Coletadas em 03/06     |
| Média           | M2    | 7,3    |    | Amarga                     | Coletadas em 03/06     |
| Cambona Pura    | C1    | 2,7    |    | Suave                      | Coletadas em 02/06     |
| Cambona Mista   | C2    | 6,9    |    | Normal                     | Coletadas em 02/06     |
| Suave           | S1    | 3,9    |   | Suave                      | Coletadas em 03/06     |
| Suave           | S2    | 3,7    |  | Suave                      | Coletadas em 03/06     |
| Suave           | S3    | 3,9    |  | Suave                      | Coletadas em 03/06     |
| Suave           | S4    | 5,7    |  | Normal                     | Coletadas em 03/06     |

<sup>a</sup>: distribuição das notas dos provadores. Eixo x valores das notas de 1-10 e eixo y números de provadores por nota.

<sup>b</sup>: faixas adotadas para a classificação em função da média: 1-4 (suave), 4-7 (normal) e 7-10 (amarga).

Os espectros das folhas moídas e das amostras comerciais foram obtidos em quintuplicata (5 espectros por amostras), por reflexão difusa no aparelho NIR900 (FEMTO), abrangendo a faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm e os dados foram processados utilizando o software The Unscrambler<sup>®</sup> 9.1.

## Resultados e discussão

Os espectros no infravermelho próximo (NIR) apresentaram algumas singularidades nas refletâncias em diferentes comprimentos de ondas, as quais são vistas na Figura 1A. A interpretação dos espectros de NIR foi dificultada pela complexidade do sistema. Desse modo, foi conveniente o uso da análise exploratória dos dados por componentes principais (PCA), o que diminui a dimensão dos dados e realçou as informações relevantes, destacando similaridades e diferenças. O novo conjunto de variáveis, no caso as PCA, é então uma combinação linear dos espectros de NIR originais.

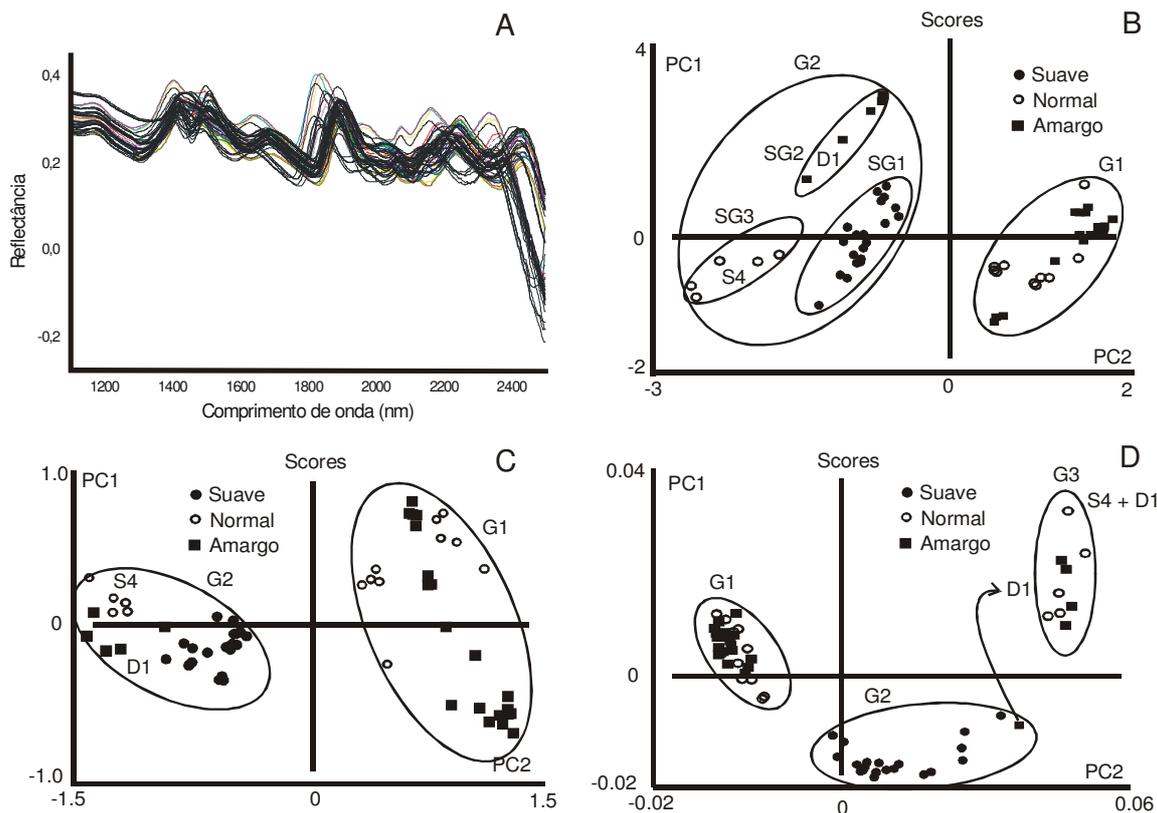


Figura 1. Espectros de infravermelho próximo das amostras (A) e Scores para as amostras sem tratamento no espectro de NIR (B), com o tratamento MSC (C) e com o tratamento da primeira derivada (D). Círculos abertos (○) amostras classificadas como normais, círculos fechados (●) amostras suaves e quadrados fechados (■) amostras amargas. Os círculos identificando os grupos somente ilustram visualmente os grupos separados

A Figura 1B apresenta o gráfico da primeira componente principal (PC1) versus a segunda componente principal (PC2), nenhum pré-tratamento nos espectros de NIR foi realizado. A variação cumulativa explicada com essas duas componentes principais somou 86%. Visualmente dois grupos podem ser observados, um contendo valores positivos (G1) e o segundo grupo com valores negativos (G2) em PC2.

O G1 continha as amostras classificadas pelos provadores como amarga e normal (A1, A2, B1, M2 e M1, C2, respectivamente). Já no G2 foram agrupadas as amostras suaves (C1, S1, S2 e S3) e as amostras S4 (normal) e D1 (amarga) (Figura 1B). Ainda no G2, há uma subdivisão visual de três grupos: amostras suaves com valores mais próximos a zero em PC2 e em torno de zero em PC1 (SG1), a amostra D1 com valores positivos em PC1 (SG2) e a amostra S4 com valores negativos em PC1 (SG3). Na distribuição observada na Figura 1B, não foi possível a separação das amostras em três grupos distintos (amargo, normal e suave), como a classificação realizada pelos provadores. Entretanto, algumas distinções são destacadas; como no G1 a combinação somente de amostras amargas e normais, e no G2 a criação de um pequeno grupo contendo somente amostras suaves (SG1). As amostras S4 e D1 apresentam-se deslocadas, inicialmente esperava o seu agrupamento no G1, mas são vista no G2. Nesses dois casos específicos, a PCA está distinguindo os espectros de NIR dessas duas amostras das demais. Com respeito à amostra D1, isto pode estar relacionado ao tempo de armazenamento (Tabela 1), cujo fato poderia ter ocasionado alteração da composição química das folhas, causando o seu agrupamento em um novo grupo. No caso da amostra S4 a discrepância pode estar ocorrendo devido a um erro na sua classificação como normal isso é percebido na distribuição das notas dos provadores as quais variaram desde suave até amarga (Tabela 1). Entretanto, mais estudos precisam ser realizados para avaliar essas hipóteses.

Os espectros de NIR foram tratados, no intuito de diminuir as interferências nas análises. Os pré-tratamentos utilizados foram: alisamento, normalização, MSC e primeira derivada. As variações

cumulativas foram explicadas acima de 80% com duas componentes principais em todos os processos. Os dados de PC1 *versus* PC2 para os tratamentos de alisamento e normalização apresentaram-se semelhantes à Figura 1B. No caso do tratamento MSC, a definição de dois grupos (G1 e G2) foi evidente (Figura 1C), porém a sub-separação antes encontrada na Figura 1B para as amostras de G2 não foi observada. No tratamento com a primeira derivada a separação em três grupos (G1, G2 e G3) foi nítida (Figura 1D). Sendo os grupos claramente divididos em amostras suaves (G2), amostras amargas e normais (G1) e num terceiro grupo (G3) encontra-se as amostras D1 e S4. Um dos espectros da amostra D1, presente no G2 apresentou-se diferente dos demais, o que pode estar associado a um erro na leitura do espectro.

A técnica de infravermelho em conjunto à quimiometria, mostrou-se eficiente na criação de dois grupos de erva-mate chimarrão: suaves e amargas/normais. A separação entre as amostras normais e amargas não foi possível, embora, percebe-se que na distribuição das notas dos provadores para as amostras normais (M1 e C2,) há uma tendência ao sabor amargo (Tabela 1). Esta tendência poderia fazer com que a técnica de NIR as agrupasse no grupo das amostras classificadas pelos provadores como amargas. Considerando que não há uma equipe especialmente treinada de provadores, e que nas análises estatística as notas atribuídas pelos provadores variaram muito (Rakocevic *et al.*, no prelo), a criação do grupo amarga/normal como um único grupo não pode ser descartado.

## Conclusões

Algumas conclusões são retiradas das análises exploratórias por análises de componentes principais (PCA) nesse trabalho:

- O tratamento dos espectros no infravermelho próximo foi importante na criação de grupos distintos.
- Foi possível o agrupamento da erva-mate em diferentes grupos, baseado em notas atribuídas por provadores.
- A criação dos grupos suave e amarga/normal abre uma perspectiva na construção de uma curva de calibração baseado nas técnicas de PCR e PLS.
- A aplicação da técnica de infravermelho próximo se mostra promissora para ser aplicada em linha de produção das empresas ervateiras, embora novos trabalhos necessitem ser realizados para a certificação dessa metodologia.

## Agradecimentos

Agradecemos ao IICA por proporcionar a consultoria para Miroslava Rakocevic. Agradecemos aos provadores da URI e às indústrias “Baldo” e “Barão” pela ajuda técnica e amostragem.

## Referências bibliográficas

- Guiotoku, M.; Hansel, F. A.; Taverna, L.; Wendling, I.; Magalhães, W. L. Análise Exploratória de Amostras de Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) Sensorialmente Classificadas como Amarga e Suave. Sociedade Brasileira de química. In: 29 Congresso Brasileiro de Química, disponível em: <<https://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T2001-1.pdf>> em 30 de junho de 2006.
- Kelly, J. J.; Barlow, C. H.; Jinguji, T. M.; Callis, J. B. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm. In: Analytical Chemistry 61: 313-320, 1989.
- McQueen, D. H.; Wilson, R.; Kinnunen, A.; Jensen E. P. Comparison of two infrared spectroscopic methods for cheese analysis, In: Talanta 42: 2007-2015, 1995.
- Naes, T.; Isaksson, T.; Fearn, T.; Davies, T. Multivariate Calibration and Classification, NIR Publication: Chichester, 2002.
- Pasquini, C. Near infrared spectrometry: fundamentals, practical aspects and analytical applications. In: Journal of Brazilian Chemical Society 14:198-219, 2003.
- Rakocevic, M.; Medrado, M. J. S.; Lavoranti, O. J.; Valduga, A. T. Quality of mate leaves originated from males and females. In: Brazilian Archive of Forest Research (no prelo).

Rohe, T.; Becker, W.; Kölle, S.; Eisenreich, N.; Eyerer, P. Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes. In: *Talanta* 50: 283-290, 1999.