



Correlação entre resultados de texturômetro e espectroscopia NIR por calibração multivariada

Multivariate calibration in the correlation between texturometer results and NIR spectroscopy

Ana Clara da Costa (orientado)*, Patrícia Valderrama (orientador)†,

Keila Cristina da Silva‡, Thaysa Fernandes Moya Moreira§, Fernanda Vitória Leimann¶

RESUMO

O desenvolvimento de uma metodologia alternativa foi conduzido para a determinação de parâmetros de textura em farinhas de diferentes composições, com o objetivo de promover a utilização da técnica da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), descartando assim o uso de reagentes e geração de resíduos e viabilizando análises mais rápidas. O modelo multivariado por mínimos quadrados parciais (PLS) apresentou valores do erro médio quadrático da calibração (RMSEC) e validação (RMSEP) de 3,07 e 2,28, respectivamente. O coeficiente de correlação do ajuste foi de 0,7139. A linearidade do modelo foi avaliada através do gráfico de resíduos de *Student*, que descreveu uma distribuição normal. Além disso, a linearidade foi confirmada através do teste estatístico de Jarque e Bera. Com isso, os resultados alcançados sugerem que a espectroscopia NIR aliada à calibração multivariada por PLS são promissoras na determinação do parâmetro de textura dureza em farinhas.

Palavras-chave: farinhas, textura, dureza, PLS.

ABSTRACT

An alternative methodology was proposed for the determination of texture parameters in flour from different composition, with the objective of promoting the use of near-infrared (NIR) spectroscopy, thus discarding the use of reagents and waste generation, and enabling faster analysis. The multivariate partial least squares (PLS) model showed values of the root mean square error of calibration (RMSEC) and validation (RMSEP) of 3.07 and 3.28, respectively. The correlation coefficient was 0.7139 for the adjust. The model's linearity was evaluated using the *Student's* residual plot, which showed a normal distribution. Moreover, linearity was confirmed using the Jarque and Bera statistical test. Thus, the results achieved suggest that NIR spectroscopy combined with multivariate calibration by PLS is promising in the determination of hardness texture parameter in flour.

Keywords: flour, texture, hardness, PLS.

1 INTRODUÇÃO

A calibração multivariada vem sendo utilizada nas mais diversas áreas, especialmente na área de alimentos na avaliação de cereais, produtos lácteos, e bebidas (BURNS; CIURCZAK, 2008).

* Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; ana.claraa.acc@gmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; patriciav@utfpr.edu.br

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; kkeila_08@hotmail.com

§ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; thaysa.moya@gmail.com

¶ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; fernandaleimann@utfpr.edu



A farinha é um ingrediente predominante em diversos produtos alimentícios, sendo verificada uma inserção gradativa ao mercado consumidor de diferentes farinhas, algumas inclusive isentas de glúten, com parâmetros específicos de qualidade nutricional e tecnológico para a produção de alimentos (DA COSTA *et al.*, 2008).

A obtenção de produtos sem glúten não é um processo trivial considerando que a farinha de trigo confere resultados peculiares em relação à textura. Isto ocorre porque o glúten proporciona a elasticidade necessária para a massa expandir com os gases produzidos no processo de fermentação, e a força para manter os gases no meio da massa, de forma a se atingir um produto aerado (DA SILVA GRAÇA *et al.*, 2017).

O comércio atual de novos tipos de farinha como as provenientes de uva, maracujá, quinoa, yacon, batata doce, e arroz vem ganhando destaque. Portanto, é necessário desenvolver estratégias para a ampliação dos estudos sobre as características de texturas das farinhas. Dessa forma, este estudo teve por objetivo propor um método rápido para avaliar parâmetros de textura, que normalmente são obtidos a partir de equipamentos sofisticados como um texturômetro, a partir de espectroscopia NIR e calibração multivariada por PLS.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

Foram consideradas 150 amostras de farinhas de diferentes composições, com um total de 5 amostras de cada composição: trigo, trigo integral, milho, milho branca, fécula de mandioca, aveia, centeio, arroz, arroz integral, linhaça marrom, linhaça dourada, soja, banana, batata doce, casca de maracujá, maracujá, berinjela, gengibre, yacon, açaí, amaranto, chia, coco, mandioca, uva. Todas as amostras comerciais foram adquiridas no Paraná – Brasil.

As medidas espectrais na região NIR (900 – 1700 nm) foram realizadas em equipamento microNIR JDSU empregando um cubeta de vidro, todas as medidas espectrais foram realizadas a temperatura ambiente. As amostras de farinhas não passaram por nenhum tipo de preparo de amostra.

Na análise por texturômetro, uma quantidade de 10 g de amostra foi misturada a 10 mL de água destilada em corpos de prova. Na avaliação do perfil de textura instrumental utilizou-se um texturômetro modelo TA-XT Express (Stable Micro Systems), de onde obteve-se resultados para o parâmetro de dureza. A velocidade de pré-teste foi de 1mm/s, velocidade teste de 1,7 mm/s e de pós teste de 10 mm/s, distância de 10 mm, tempo de 5 segundos e gatilho de 5g. Para a análise foi utilizado um probe cilíndrico 28 de 5 cm de diâmetro. Os dados adquiridos no texturômetro foram processados em software Exponent Lite Express. As avaliações foram realizadas à temperatura ambiente.

Os espectros NIR das farinhas foram correlacionados aos resultados obtidos a partir do texturômetro utilizando calibração multivariada por PLS em software Matlab R2007b.

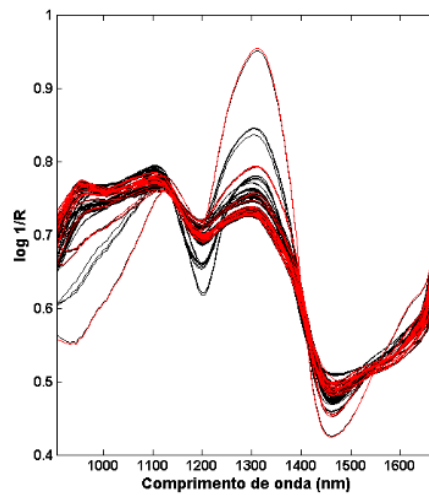
3 RESULTADOS

Os resultados obtidos através do texturômetro para o parâmetro dureza, tido como método de referência, (Tabela 1) foram correlacionados com os espectros na região do NIR (Figura 1), após pré-processamento por correção do espalhamento multiplicativo (MSC), através da construção de modelos de calibração multivariada a partir do método de regressão PLS.

As amostras foram posteriormente separadas em dois conjuntos de dados (amostras de calibração e de validação externa), com auxílio do algoritmo de ‘Kenston’ (KENNARD; STONE, 1969) resultando em um total de 110 amostras na calibração e 40 amostras para o conjunto de validação externa.

O número de variáveis latentes (VLs) foi escolhido a partir do procedimento de validação cruzada (*Cross Validation*) (BRERETON, 2000) em blocos contínuos de 10 amostras. Com isso o número de variáveis latentes foi obtido através dos resultados da raiz quadrada do erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV), e levando-se em consideração a percentagem de variância explicada no bloco y (valores de referência obtidos a partir do texturômetro), resultando em um total de 11 VLs.

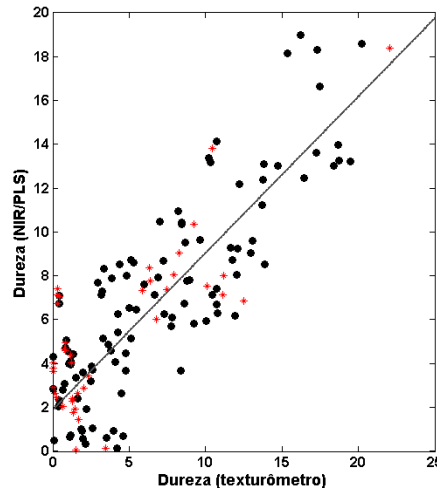
Figura 1 – Espectros NIR após correção por MSC.



Fonte: autoria própria (2021). (-) amostras na calibração. (-) amostras na validação externa.

Os indicadores de exatidão do modelo PLS foram avaliados considerando-se os resultados do erro médio quadrático de calibração (RMSEC = 3,07) e de previsão (RMSEP = 3,28), este último obtido com a previsão das amostras no conjunto de validação externa. Esses resultados mostraram que a dimensão dos modelos foi bem escolhida, e os modelos não foram sobre ou sub-ajustados, já que os resultados de RMSEC e RMSEP foram próximos (BAQUETA *et al.*, 2020; BAQUETA; COQUEIRO; VALDERRAMA, 2019; DOS SANTOS; MARÇO; VALDERRAMA, 2014). Além disso, avaliou-se o coeficiente de correlação para o ajuste entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo PLS (BAQUETA *et al.*, 2020) que apresentou resultado de 0,7139 (Figura 2). Ao contrário da calibração univariada, não é comum obter coeficientes de correlação acima de 0,9 em calibração multivariada (DOS SANTOS; MARÇO; VALDERRAMA, 2014; HASHIMOTO *et al.*, 2018) especialmente quando o método de referência é trabalhoso, requer cautela durante a análise, é altamente dependente da percepção do analista e requer preparação da amostra (BAQUETA *et al.*, 2020; BAQUETA; COQUEIRO; VALDERRAMA, 2019; DOS SANTOS; MARÇO; VALDERRAMA, 2014; SANTOS *et al.*, 2016).

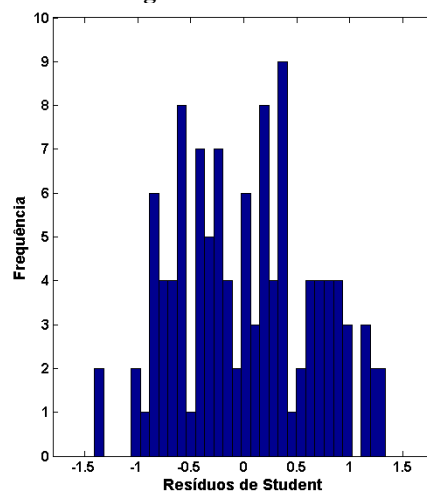
Figura 2 – Ajuste.



Fonte: autoria própria (2021). (●) amostras na calibração. (*) amostras na validação externa.

A linearidade do modelo PLS foi avaliada através do gráfico de resíduos de *Student* (Figura 3). De acordo com os resultados é possível afirmar que os dados parecem se ajustar a um modelo linear pois a distribuição dos resíduos se assemelha a uma distribuição normal. Ademais, a linearidade do modelo de calibração multivariada foi confirmada pela distribuição dos erros usando o teste estatístico de Jarque-Bera. Neste teste, quando os valores de JBSTAT são inferiores aos de CRITVAL, considera-se a uma significância de 95% que os resíduos exibem um comportamento aleatório, e isso é um indicativo de que os dados se ajustam a um modelo linear como o PLS (BELTRAME *et al.*, 2016). Analisando os resultados obtidos, o modelo apresentou valores JBSTAT (0,3627) inferiores aos de CRITVAL (4,7481). Entretanto, verifica-se que os resultados com dureza abaixo de 5 apresentam elevados de erro de previsão. Portanto, para este parâmetro, os resultados são sugestivos de que o modelo é promissor, porém é mais adequado para previsões de dureza com resultados acima de 5 em farinhas.

Figura 3 – Resíduos.



Fonte: autoria própria (2021).



4 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados com o desenvolvimento do modelo NIR/PLS apresentou resultados promissores. Assim a utilização da espectroscopia NIR aliada a quimiometria pode ser uma nova alternativa para determinação de parâmetros de textura em farinhas de diferentes origens. Além disso, o método proposto é rápido, não necessita de preparo de amostra e não emprega reagentes, portanto, também não gera resíduos tóxicos estando de acordo com os requisitos da química verde.

AGRADECIMENTOS

Nosso agradecimento ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e processo (306606/2020-8).

REFERÊNCIAS

- BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Quality control parameters in the roasted coffee industry: a proposal by using MicroNIR spectroscopy and multivariate calibration. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 1, p. 50-60, 2020.
- BAQUETA, M. R.; COQUEIRO, A.; VALDERRAMA, P. Brazilian coffee blends: A simple and fast method by near-infrared spectroscopy for the determination of the sensory attributes elicited in professional coffee cupping. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 6, p. 1247-1255, 2019.
- BELTRAME, K. K.; SOUZA, A. M.; COELHO, M. R.; WINKLER, T. C. B.; SOUZA, W. E.; VALDERRAMA, P. Soil organic carbon determination using NIRS: Evaluation of dichromate oxidation and dry combustion analysis as reference methods in multivariate calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 9, p. 1527-1532, 2016.
- BRETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v. 125, n. 11, p. 2125-2154, 2000.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (org.). **Handbook of near-infrared analysis**. Third ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.
- DA COSTA, M. D. G.; DE SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; ANDRADE, S. A. C. Qualidade de grãos e farinhas de trigo nacionais e importados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 220-225, 2008.
- DA SILVA GRAÇA, C.; BARBOSA, J. B.; DE SOUZA, M. Z.; DA SILVEIRA MOREIRA, A.; DE MELLO LUVIELMO, M.; DE LAS MERCEDES SALAS MELLADO, M. Adição de colágeno em pão sem glúten elaborado com farinha de arroz. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, p. e2016105, 2017.
- DOS SANTOS, D. A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Multi-product calibration: Preliminary studies to determine quality parameters in industrialized juices based on ultraviolet spectroscopy. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 12, p. 495-498, 2014.



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um
mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



- HASHIMOTO, J. C.; LIMA, J. C.; CELEGHINI, R. M. S.; NOGUEIRA, A. B.; EFRAIM, P.; POPPI, R. J.; PALLONE, J. A. L. Quality control of commercial cocoa beans (*Theobroma cacao* L.) by near-infrared spectroscopy. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 5, p. 1510-1517, 2018.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.
- SANTOS, D. A.; LIMA, K. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Vitamin C Determination by Ultraviolet Spectroscopy and Multiproduct Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1912-1917, 2016.