

INVESTIGAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE AMOSTRAS DE FARINHAS DE ARROZ POR FARINHA DE TRIGO PELA ESPECTROSCOPIA NIR E QUIMIOMETRIA¹

Laís Aparecida Piazz², José Augusto da Col³

¹ Vinculado ao projeto “Aplicação de ferramentas quimiométricas à espectroscopia vibracional no infravermelho próximo para análise de amostras alimentícias”

² Acadêmica do Curso de Licenciatura em Química – CCT – Bolsista PROBIC/UDESC

³ Orientador, Departamento de Química – CCT – jose.col@udesc.br

Com os avanços recentes da medicina em detectar doenças, existe hoje um maior conhecimento sobre alergias e intolerâncias a alimentos. Na dieta humana, a ingestão de carboidratos é uma importante fonte de energia, que será absorvida pelo organismo na forma de glicose.¹ Porém, ao ingerir o trigo, o centeio ou a cevada, algumas pessoas podem apresentar a impossibilidade de digerir o glúten, uma proteína presente nesses cereais e que causa a doença celíaca. Portanto, é necessário que haja produtos alternativos para atender essa população, como as farinhas de arroz e coco, isentas de glúten.²

Uma vez que esses produtos podem sofrer adulterações e provocar crises alérgicas em celíacos, foi proposto um método de determinação do teor de farinha de trigo em farinha de arroz, utilizando a quimiometria associada à espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Esse método tem como vantagens adicionais não ser destrutivo, analisando diretamente as farinhas sem usar reagentes e sem gerar resíduos, de acordo com o conceito da Química Verde.

Para verificar uma eventual adulteração, 60 amostras de farinha de arroz foram preparadas pela mistura do adulterante, a farinha de trigo, em proporções de 20 a 50 g/100 g, com incrementos de 5 g/100 g, totalizando uma massa final de 3 g por amostra. Essas misturas foram homogeneizadas em vortex, acondicionadas em cubetas de vidro e analisadas no espectrômetro (Shimadzu, UV-3600 PLUS). Então, foi construída uma curva de calibração PLS com os dados espectrais convertidos de refletância para pseudo-absorbância ($\log 1/R$, **Figura 1a**), normalizados por padronização normal de sinal (SNV) para minimizar efeitos de espalhamentos de radiação e tamanho de partículas e alisados para a remoção de ruído experimental, por Savitzky-Golay (SG, janela de 15 pontos), ou aplicadas as derivadas (1ª e 2ª) para a correção da linha de base. As 45 amostras do conjunto de calibração e as 15 amostras do conjunto de previsão foram selecionadas com um algoritmo baseado no método Kennard-Stone.³ Foram construídos três modelos PLS com 15 amostras de calibração, sendo os espectros submetidos ao SNV+SG+centragem na média (CM) (**Figura 1b**), SNV+1ª der+CM e SNV+2ª der+CM, com os resultados mostrados na **Tabela 1**. Com 4 variáveis latentes (LV), o primeiro teste resultou num modelo com variância acumulada de 78,96% para a matriz X e 74,20% para a matriz Y, RMSEC (do inglês, *Root Mean Square Error of Calibration*) de 5,084 e RMSECV (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*) de 7,675, que são valores relativamente baixos. Porém, os valores de R^2 para a calibração e a validação cruzada, de 0,742 e 0,439, respectivamente, indicam que o modelo não tem uma boa capacidade de calibrar o teor de adulterante na farinha de arroz, uma vez que esses valores não se aproximam da unidade (**Tabela 1**). A partir disso foram realizadas outras duas tentativas de tratamento de dados, com o uso de derivação nos espectros, mas os parâmetros continuaram sendo inadequados, com baixos valores de variância acumulada e de R^2 (**Figura 1c**).

Ao se comparar os valores de teor esperados com os medidos pelo modelo, é evidente a falta de concordância entre eles, indicando que o modelo não apresenta uma capacidade de quantificar adequadamente o teor de farinha de trigo nas amostras de farinha de arroz (**Figura 1c**). Dessa forma, percebe-se que em para alguns tipos de farinha não é possível criar um modelo com as características do PLS e que quantifique os teores do adulterante. Algumas alternativas podem ser indicadas para contornar essa dificuldade, como a seleção de variáveis do espectro, buscando aquelas regiões que carregam a informação química e descartando aquelas em que só há informação desnecessária para o modelo. Uma possibilidade seria buscar outros modelos quimiométricos, que não pressuponham um perfil linear para a calibração. Infelizmente, não houve tempo hábil para que essas hipóteses fossem testadas, podendo ser realizadas em projeto futuro.

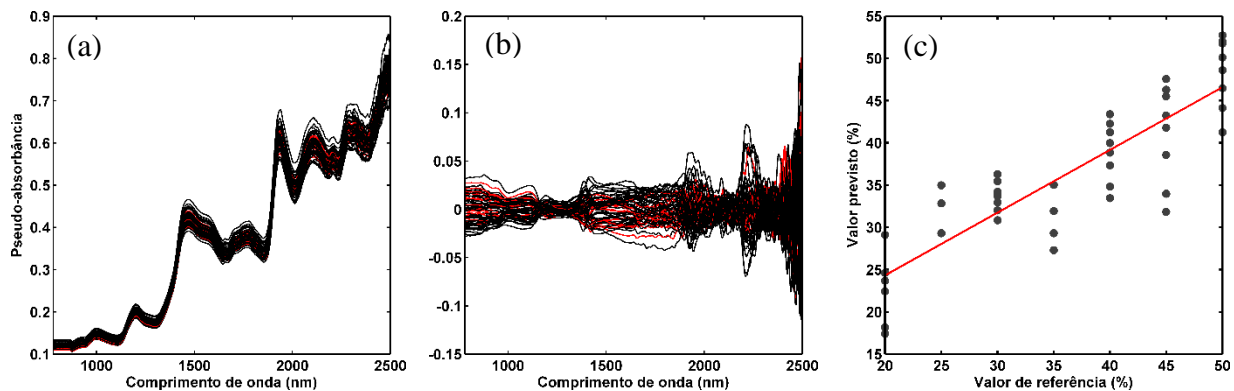


Figura 1. (a) Espectros NIR sobrepostos das amostras de farinhas do conjunto de calibração (preto) e de validação (vermelho), (b) espectros tratados (SNV+SG+CM) e (c) valores medidos e previstos do modelo PLS. A linha indica a reta ajustada para o modelo de calibração ($R^2 = 0,742$).

Tabela 1. Figuras de mérito para os três modelos quimiométricos de PLS realizados.

Pré-processamento*	Calibração			Validação cruzada		Variância acumulada	
	LV	RMSEC	R^2	RMSECV	R^2	Variância em X	Variância em Y
SNV, SG, MC	4	5,084	0,742	7,675	0,439	78,96	74,20
SNV, 1ª der, MC	4	4,936	0,757	10,058	0,146	69,37	75,68
SNV, 2ª der, MC	5	4,119	0,831	11,558	0,038	59,85	83,06

* Padronização normal de sinal (SNV), alisamento por Savitzky-Golay (SG), 1ª derivada (1ª der), 2ª derivada (2ª der), centragem na média (CM).

1, NOAL, D. T. & DENARDIN, C. “Importância da resposta glicêmica dos alimentos na qualidade de vida”, *Revista Eletrônica de Farmácia*, **12**(1): 60-78, 2015.

2, MARIANI, M. *et al.* “Elaboração e avaliação de biscoitos sem glúten a partir de farelo de arroz e farinhas de arroz e de soja”, *Brazilian Journal of Food Technology*, **18**(1): 70-78, 2015.

3, FERREIRA, M. M. C. “Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações”, 1 ed., Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

Palavras-chave: Quimiometria, NIR, Adulteração de farinhas,