CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE LÚPULO SEGUNDO A ORIGEM GEOGRÁFICA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Nayra Vitoria Esper Caldeira, José Augusto da Col

INTRODUÇÃO

A quimiometria é uma área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para extrair informações relevantes e identificar padrões a partir da análise de dados químicos. Esses métodos são úteis para a classificação e diferenciação de amostras complexas de forma eficiente [1].

O lúpulo (*Humulus Lupulus* L.) é um ingrediente indispensável na produção da cerveja, fornecendo compostos responsáveis pelo amargor e pelo aroma característicos da bebida [2]. Com o mercado cervejeiro buscando aromas cada vez mais distintos, cresce o interesse por lúpulos de origens específicas, o que aumenta a necessidade de transparência e rastreabilidade para prevenir fraudes relacionadas à origem geográfica do produto [3].

Nesse cenário, técnicas analíticas rápidas, econômicas e não destrutivas apresentam grande potencial para a caracterização e diferenciação dessas amostras [4]. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared Spectroscopy*), associada a métodos quimiométricos, é amplamente empregada como ferramenta de impressão digital para classificar a origem de produtos agrícolas [3].

Este trabalho teve como objetivos analisar, por espectroscopia NIR associada à Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), amostras de lúpulo provenientes do Brasil e dos Estados Unidos, avaliando a possibilidade de diferenciação com base em sua origem geográfica.

DESENVOLVIMENTO

Para a etapa experimental, foram analisadas 23 amostras de lúpulo comercializadas no país, sendo 9 delas provenientes do Brasil e 14 oriundas dos Estados Unidos.

Primeiramente, as amostras foram maceradas até a obtenção de um material mais homogêneo e, em seguida, dispostas em uma placa de Petri de vidro para a realização das leituras espectrais. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento DLP NIRscan Nano EVM, com as condições operacionais de faixa espectral de 900 a 1700 nm, resolução de 10 nm e 228 pontos espectrais por leitura. As medidas foram realizadas em três leituras independentes por amostra, cada uma composta por três varreduras, totalizando 9 espectros ao final.

Todos os espectros brutos foram submetidos à Padronização Normal de Sinal (SNV, do inglês *Standard Normal Variate*), com o objetivo de minimizar efeitos relacionados ao espalhamento da radiação e às variações de tamanho de partículas das amostras, corrigindo desvios da linha de base [2]. Posteriormente, os espectros foram suavizados pelo algoritmo de Savitzky-Golay (janela de 15 pontos, polinômio de 1ª ordem e derivada de ordem zero) para a redução do ruído experimental [1].

Na sequência, foi realizada a análise exploratória dos dados por meio da PCA, com os espectros previamente centrados na média. Assim, os gráficos de scores puderam ser gerados para investigar a possibilidade de diferenciação das amostras de acordo com seus respectivos países de origem.

RESULTADOS

A análise inicial dos espectros brutos (Figura 1a) demonstrou perfis espectrais semelhantes entre as amostras, apresentando, contudo, variações de espalhamento de radiação e deslocamentos de linha de base intrínsecos à leitura do material em pó. Após a aplicação do pré-processamento (Figura 1b),

esses ruídos experimentais foram atenuados e as bandas de absorção apresentaram-se muito mais definidas, permitindo evidenciar as informações químicas de forma clara.

A partir da PCA, observou-se que a primeira componente principal (PC1) explicou a maior parte da variância dos dados (50,42%). No entanto, a PC1 não apresentou tendência de agrupamento associada à origem geográfica, o que pode indicar que as principais fontes de variação química não derivam do país de origem. A diferenciação geográfica ocorreu na terceira componente principal (PC3), responsável por 19,03% da variância. O gráfico de scores (Figura 2a) evidenciou uma tendência de agrupamento: as amostras brasileiras (BRA) localizaram-se majoritariamente na porção com valores positivos de escores da PC3, enquanto as estadunidenses (EUA) concentraram-se na porção negativa, havendo apenas uma sobreposição próxima à origem dos eixos.

A análise do gráfico de loadings da PC3 (Figura 2b) permitiu justificar quimicamente essas separações, tendo o agrupamento brasileiro destaque para as bandas em 1600 nm, atribuídas a vibrações N-H associadas a aminoácidos, e a banda em 1450 nm, correspondente ao primeiro sobretom de vibrações O-H [2]. Para as amostras estadunidenses, as maiores contribuições ocorreram em 1220, 1360 e 1590 nm. De modo geral, essas regiões do infravermelho próximo refletem constituintes como compostos fenólicos e ácidos amargos (alfa e beta-ácidos) [2, 4]. Isso pode sugerir que a PC3 capturou variações na concentração ou composição destes metabólitos secundários em decorrência dos diferentes terroirs das plantas [3].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectroscopia NIR, associada à análise exploratória multivariada por PCA, apresentou-se como uma ferramenta rápida e com potencial preliminar para investigar a diferenciação de amostras de lúpulo provenientes de diferentes regiões geográficas. Contudo, os resultados evidenciam limitações que exigem cautela na interpretação dos dados.

O fato de a tendência de diferenciação ser observada principalmente na PC3, juntamente com a presença de uma ligeira sobreposição entre algumas amostras, indica que outros fatores relacionados à variabilidade do material botânico, como variedade, safra, armazenamento e processamento, podem influenciar os perfis espectrais. Além disso, o número reduzido de amostras analisadas (n=23) caracteriza o estudo como uma investigação preliminar, não sendo suficiente, de forma isolada, para estabelecer uma metodologia definitiva de rastreabilidade geográfica.

Como perspectivas para o aprimoramento deste estudo, propõe-se a ampliação do banco de dados, contemplando maior variabilidade de safras, cultivares e regiões de cultivo dentro dos países estudados. Futuramente, a aplicação de modelos quimiométricos de classificação supervisionada, como o PLS-DA, associada a estratégias mais robustas de validação, poderá contribuir para avaliar a diferenciação observada e para o desenvolvimento de uma metodologia analítica aplicável ao controle de autenticidade e à rastreabilidade na cadeia produtiva cervejeira.

Palavras-chave: quimiometria; lúpulo; origem geográfica; NIR; PCA.

ANEXOS

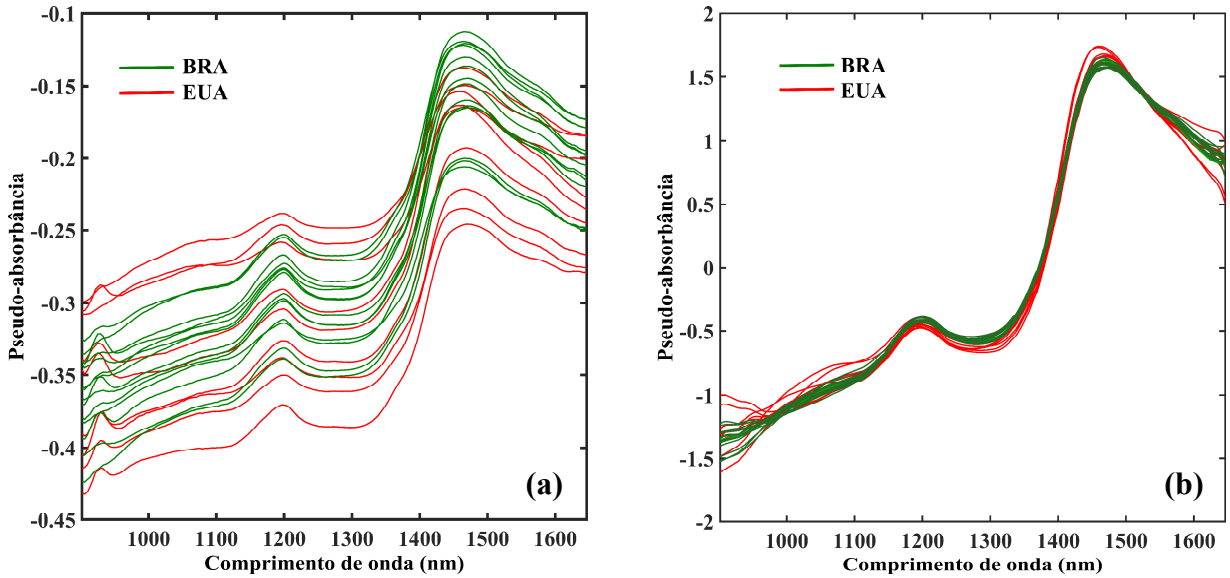


Figura 1. *Espectros NIR das amostras de lúpulo (Brasil em verde e Estados Unidos, em vermelho): (a) espectros brutos; (b) espectros após normalização (SNV) e suavização pelo método de Savitzky-Golay.*

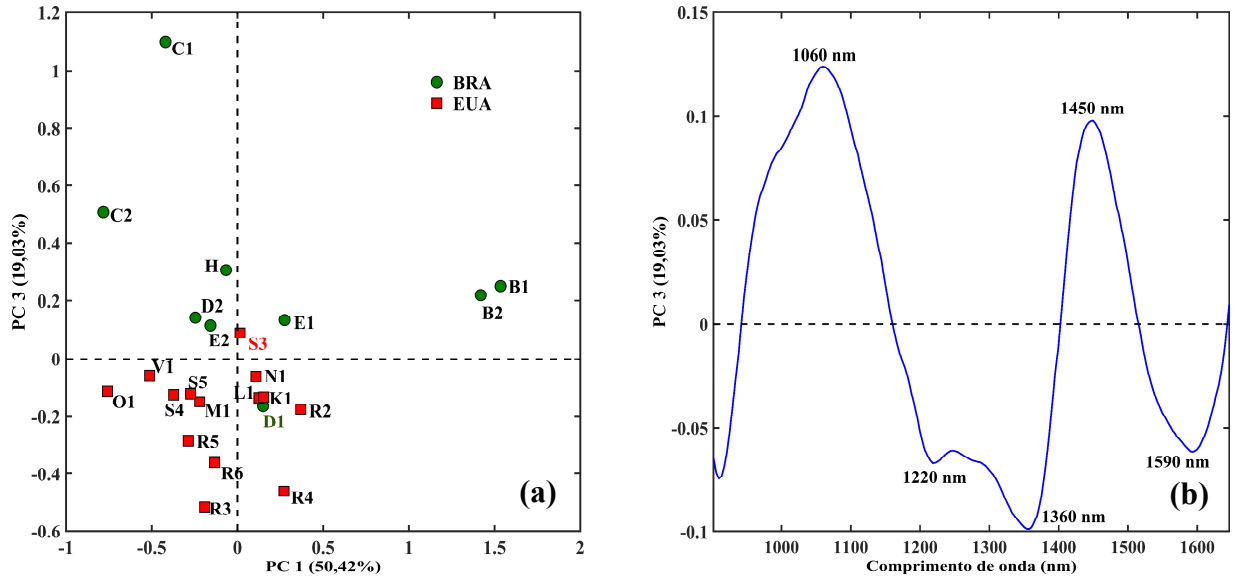


Figura 2. *Gráficos obtidos por análise de componentes principais (PCA) para a discriminação das amostras de lúpulo: (a) Gráfico de scores (PC1 x PC3); (b) Gráfico de loadings da PC3 indicando os comprimentos de onda de maior influência para o modelo.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FERREIRA, M. M. C. Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

[2] VIANA, J. H. C. Investigação da adulteração de amostras de lúpulo por espectroscopia no infravermelho próximo aliada à quimiometria. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Tecnológicas (CCT), Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville, 2026.

[3] FANNING, E. *et al.* Near-Infrared Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis for the Geographical Origin Traceability of New Zealand Hops. Food and Bioprocess Technology, v. 18, p. 5363-5376, 2025.

[4] MACHADO, J. C. *et al.* Varietal discrimination of hop pellets by near and mid infrared spectroscopy. Talanta, v. 180, p. 69-75, 2018.