

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ANDRESSA CRISTINA DE ROSSI

**ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DE AMOSTRAS DE TRIGO
POR INFRAVERMELHO MÉDIO FTIR E NIR E CONSTRUÇÃO DE
MODELOS MULTIVARIADOS DE CALIBRAÇÃO POR PLS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2015**

ANDRESSA CRISTINA DE ROSSI

**ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DE AMOSTRAS DE TRIGO
POR INFRAVERMELHO MÉDIO FTIR E NIR E CONSTRUÇÃO DE
MODELOS MULTIVARIADOS DE CALIBRAÇÃO POR PLS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Análise Espectroscópica De Amostras De Trigo Por Infravermelho Médio FTIR E NIR E Construção De Modelos Multivariados De Calibração Por PLS foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 2.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

Cíntia Boeira Batista

Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

Vanderlei Aparecido De Lima

Dedico esse trabalho a minha família e ao meu noivo, por serem meu porto seguro nesse percurso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que iluminou e guiou os meus passos e permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Aos meus pais, Altemir e Ameri, e ao meu irmão Anderson, pelo apoio incondicional, pelo carinho com que me esperavam a cada retorno a casa, por acreditar em mim e investir junto comigo nesse sonho. Vocês nunca duvidaram da minha capacidade e sempre fizeram de tudo para que eu pudesse alcançar todos os meus objetivos. Mãe, seu cuidado e dedicação foi o que me deram, em alguns momentos, a esperança para seguir e jamais desistir. Pai, sua presença e conselhos significaram segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada. Mano, seu carinho foi, e sempre será muito importante para mim.

Ao meu noivo, Guilherme Graff, por acalantar minhas tristezas, por me aconselhar, por acreditar no meu potencial e me incentivar incondicionalmente. Por me esperar com um lindo sorriso nos intermináveis retornos a casa. E, principalmente, por demonstrar a cada dia como nosso amor é verdadeiro, nem mesmo todos os obstáculos e a distância foram capazes de nos separar.

A toda minha família, vô, vó, tios e primos, que mesmo à distância sempre estiverem presentes. Obrigada por me fazer sentir tão especial e querida.

As minhas amigas de apartamento, Alcione, Patrícia e Franciele por compartilharem seus dias comigo, por compreenderem meus maus momentos e fazerem parte dos momentos mais alegres da minha vida. Com vocês aprendi que a vida não teria graça sem amigas-irmãs para compartilhar as alegrias e tristezas. Obrigada pelas conversas, pelos cardápios variados e acima de tudo, por se tornarem minha segunda família.

As minhas amigas e colegas de curso, pelas conversas entre uma aula e outra, pelas listas de física compartilhada, pelos trabalhos em grupos que só rendiam em conversas, pelos conselhos, alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, minha passagem pela universidade se tornou mais leve, fácil e inesquecível.

À minha amiga Ediane, por intermediar o contato entre a empresa que disponibilizou as amostras bem como, o resultado das análises de referência que

foram de suma importância para o desenvolvimento desse projeto. Obrigada pela paciência e atenção, foram essências.

Ao moinho, por fornecer as amostras de grão e farinha de trigo, assim como, disponibilizar os resultados das análises de referência. E ainda, permitir que eu fosse até a empresa, participasse da rotina laboratorial, aprendendo mais sobre as técnicas utilizadas no controle de qualidade da matéria prima. Sem isso, esse trabalho não poderia ser realizado.

À minha amiga Anaclara, pelo carinho e confiança e principalmente por disponibilizar um pouco do seu tempo, em meio a correria do dia-a-dia, para compartilhar seus conhecimentos e colaborar tanto com o desenvolvimento desse trabalho.

A UTFPR, pela infraestrutura e a todo corpo docente por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

E, em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Vanderlei, pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho, bem como, por me acompanhar durante todo o curso com suas orientações de Iniciação Científica e poder compartilhar um pouco do seu conhecimento comigo.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo minha vida valer cada vez mais a pena, meu muito obrigado.

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível." (Charles Chaplin)

RESUMO

A produção de farinha de trigo demanda diversas análises laboratoriais, desenvolvidas tanto para o grão de trigo, como para a farinha, sendo de suma importância para garantir a qualidade dos produtos fabricados a partir dessa matéria prima. Essas análises necessitam de grande volume de amostra, longo tempo de análise e equipamentos específicos para cada tipo de análise. No presente estudo foram desenvolvidos modelos de calibração multivariada por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação de *falling number* (FN), alveografia (W), glúten úmido (GU) e razão elasticidade por extensibilidade (P/L) em amostras de farinha de trigo. Igualmente, foram desenvolvidos modelos de teor de defeitos e triguilhos (DT), impurezas, umidade e peso hectolitro (PH) de amostras de grão de trigo, a partir da técnica de infravermelho nas regiões do próximo (NIR) e médio (MIR). Foram utilizadas 170 amostras de grão e farinha disponíveis por um moinho da região de Pato Branco, PR. A aquisição dos espectros foi realizada em duplicata, na faixa espectral de 12.500 a 4.000 cm^{-1} para NIR e 4.000 a 400 cm^{-1} para MIR, sendo as análises de referências disponibilizadas pelo próprio moinho. Foram utilizados diferentes métodos de validação e de pré-processamentos para determinar os 20 melhores modelos de calibração com cada uma das técnicas espectroscópicas. Dos oito melhores modelos desenvolvidos para as amostras, quatro, (GU, P/L, Umidade e PH) obtiveram bons critérios de avaliação, com erros quadráticos médios de validação (RMSEV) e calibração (RMSEC) abaixo de 1,30 e 1,02 respectivamente e R^2 de validação acima de 0,77. Dois modelos (FN e W) apesar de terem bons R^2 , acima de 0,81, obtiveram altos valores de RMSEV e RMSEC (abaixo de 24,49 e 5,94). O modelo de DT apresentou bons critérios de avaliação, R^2 de 0,94, RMSEC de 0,11 e RMSEV de 0,26, porém o conjunto de dados espectrais não foi representativo da amostra, não sendo adequado para a quantificação do teor de DT em amostras desconhecidas. E o modelo de impurezas, não obteve critérios satisfatórios com nenhuma das técnicas utilizadas. De modo geral, os modelos de regressão por MIR foram mais eficientes que os modelos por NIR, comprovando a possibilidade de se determinar simultaneamente os teores de GU, P/L em amostras de farinha e umidade e PH em amostras de grão de trigo de maneira rápida e econômica. Mostraram ainda, que é possível aperfeiçoar os

modelos de DT e impurezas para aumentar a sensibilidade do método. Contudo os modelos de MIR e NIR, não são adequados para a quantificação dos teores de FN e W.

Palavras-chave: Análises de referência, MIR, Modelo de Calibração, NIR, PLS

ABSTRACT

Wheat flour production requires several laboratory tests—developed not only for the wheat grain, but also for flour, which are (the tests, right?) extremely important to ensure the quality of products made from this raw material. These analyses require large sample volume, a longer time analysis and specific equipment for each kind of analysis. The purpose of this study was to develop multivariate calibration models for regression by partial least squares (PLS) for the determination of falling number (FN), alveography (W), wet gluten (GU) and reason elasticity for extensibility (P/L) in wheat flour samples. It was also developed models of defects content and triguilhos (DT), impurities, humidity and hectoliter weight (PH) of wheat grain samples from the infrared technique in regions near (NIR) and mid (MIR). It was used 170 samples of grain and flour available in Pato Branco, PR. The acquisition of the spectra was performed in duplicate, in the spectral range 12.500 to 4.000 cm^{-1} for NIR and 4.000 to 400 cm^{-1} for MIR, reference analyses provided by the mill itself. Of the eight best models developed for samples, four (GU, P/L, humidity and PH) obtained good average evaluation criteria, with validation mean square error (RMSEV) and calibration (RMSEC) below 1.30 and 1.02, respectively, and validation of R^2 above 0,77. Two models (FN and W) despite good R^2 above 0,81, obtained high values of RMSEV and RMSEC (below 24,49 and 5,94). The model showed good DT evaluation criteria, R^2 of 0,94, RMSEC of 0,11 and RMSEV of 0,26, but the set of spectral data was not representative of the sample, and it is not suitable for quantifying the DT content in unknown samples. The model of impurities did not obtained satisfactory criteria with any of the techniques used. In general, the regression models for MIR were more effective than the models for NIR, demonstrating the possibility of determining both the GU, P/L flour samples and humidity and pH in wheat grain samples, in a fast and economical fashion. They have also shown that it is possible to improve the models DT and impurities to increase the sensitivity of the method. However the MIR and NIR models are not suitable for quantifying the levels of FN and W.

Keywords: Calibration Model, MIR, NIR, PLS, Reference analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da produção agrícola de trigo.....	19
Figura 2: Estrutura grão de trigo.....	20
Figura 3: Exemplo de Alveograma.	29
Figura 4: Tipos de oscilações de deformação molecular.	31
Figura 5: Espectro de MIR da farinha de trigo com Acessório de DRIFTS, com correção da linha de base.	40
Figura 6: Espectro de MIR da farinha de trigo com acessório de UATR, com correção da linha de base.	40
Figura 7: Espectro de MIR do grão de trigo com Acessório de UATR, com correção da linha de base.	41
Figura 8: Espectro de NIR do grão de trigo, sem tratamento.	41
Figura 9: Espectro de NIR da farinha de trigo, sem tratamento.	42
Figura 10: Gráfico de loading para o conjunto de dados espectrais de grão de trigo para o desenvolvimento do modelo de calibração de defeitos e triguilhos por MIR, onde as regiões amarelas correspondem as faixas espectrais retiradas do conjunto de dados espectrais.	47
Figura 11: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR-DRIFTS para os teores de FN (A), GU (B), W (C) e P/L (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.....	51
Figura 12: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR-UATR para os teores de falling number (A), glúten úmido (B), W (C) e P/L (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.	52
Figura 13: Gráfico de calibração modelos obtidos por NIR para os teores de falling number (A), glúten úmido (B), W (C) e P/L (D). (■) valores de calibração.	53
Figura 14: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR para os teores de DT (A), impurezas (B), umidade (C) e PH (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.....	56
Figura 15: Gráficos de calibração dos modelos obtidos por NIR para os teores de defeitos e triguilhos (A), impurezas (B), umidade (C) e PH (D). (■) valores de calibração.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição bioquímica do endosperma, gérmen e farelo do grão de trigo.	21
Tabela 2: Principais componentes bioquímicos da farinha de trigo.....	21
Tabela 3: Indicações de características de qualidade por produto à base de trigo. ...	22
Tabela 4: Limites de tolerância para a Farinha de Trigo.	23
Tabela 5: Regiões espectrais do infravermelho.	30
Tabela 6: Principais aplicações da IV.....	32
Tabela 7: Regiões espectrais de NIR com as possíveis transições vibracionais.	34
Tabela 8: Parâmetros para aquisição dos espectros de DRIFTS e ATR.	38
Tabela 9: Parâmetros para aquisição dos espectros de NIR	38
Tabela 10: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de farinha de trigo de diferentes variedades.	43
Tabela 11: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de grão de trigo de diferentes variedades.	44
Tabela 12: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de farinha de trigo de diferentes variedades.	44
Tabela 13: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de grão de trigo de diferentes variedades.	45
Tabela 14: Faixas espectrais excluídas em cada modelo de calibração desenvolvido para os dados espectrais de MIR.....	47
Tabela 15: Faixas espectrais escolhidas em cada modelo de calibração desenvolvido para os dados espectrais de NIR.	48
Tabela 16: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de farinha de trigo com a técnica espectroscópica de MIR com acessório de UATR e DRIFTS. ...	49
Tabela 17: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de farinha de trigo com a técnica espectroscópica de NIR.	49
Tabela 18: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de grão de trigo com técnicas espectroscópicas NIR e MIR.	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 HISTÓRIA DO TRIGO.....	18
3.2 CLASSIFICAÇÃO DO GRÃO DE TRIGO.....	19
3.3 ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO	20
3.4 COMPONENTES BIOQUÍMICOS DO GRÃO E FARINHA DE TRIGO	20
3.5 PROCESSAMENTO DO GRÃO DE TRIGO	21
3.6 CLASSIFICAÇÃO DA FARINHA	22
3.7 CRITÉRIOS DE QUALIDADE DO GRÃO E DA FARINHA	23
3.7.1 Testes físicos	24
3.7.2 Teste físico-químicos.....	25
3.7.3 Testes reológicos	28
3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV).....	30
3.8.1 MIR.....	32
3.8.2 Infravermelho próximo, NIR.....	33
3.9 ANÁLISE MULTIVARIADA.....	34
3.9.1 Agrupamento Hierárquicos Aglomerativos (AHA)	35
3.9.2 ACP	35
3.9.3 PLS.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 AMOSTRAGEM	37
4.2 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE MIR	37
4.3 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE NIR.....	38
4.4 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS.....	39
4.4.1 Pré-processamento dos espectros	39
4.4.2 Desenvolvimento dos modelos de regressão.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 VALORES DE REFERÊNCIA	43

5.1.1 Valores de referência para MIR.....	43
5.1.2 Valores de referência para NIR	44
5.2 PRÉ-TRATAMENTO E PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS	45
5.3 SELEÇÃO DAS MELHORES FAIXAS ESPECTRAIS.....	46
5.4 MODELOS DE CALIBRAÇÃO DA FARINHA DE TRIGO POR MIR E NIR.....	48
5.5 MODELOS DE CALIBRAÇÃO DO GRÃO DE TRIGO POR MIR E NIR	54
6 CONCLUSÕES	59
7 REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Da família das gramíneas, o trigo ocupa o segundo lugar dentre os cereais mais produzidos no mundo (MAPA, 2015), devido as suas propriedades nutricionais e sua importância econômica (COSTA et al., 2008). O consumo do trigo no Brasil é de 12,5 milhões de toneladas por ano e, mesmo não sendo autossuficiente na produção do cereal, segundo o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o seu consumo tem aumentado 1,31% ao ano (MAPA, 2015).

A farinha derivada do trigo possui características tecnológicas únicas e que não são encontradas nem nos cereais mais semelhantes como o centeio. Isso se deve ao fato da grande porcentagem de glúten em sua estrutura, que influencia nas propriedades reológicas da farinha. Essa é umas das razões da farinha de trigo ser utilizada em larga escala pela indústria alimentícia. A farinha de trigo pode apresentar colorações que variam de branca até leves tons de amarelo, cinza e marrom, depende da variedade de trigo da qual ela é oriunda. A farinha de trigo destinada à indústria alimentícia pode ainda, ser ou não acrescida de aditivos como sais minerais e fermento (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009).

Em virtude da farinha de trigo ser um subproduto, há a necessidade de análises prévias na matéria-prima, já que esta influencia fortemente na qualidade do produto final. Dentre as análises comumente realizadas no grão de trigo e na farinha, destacam-se: umidade (teor de água), cinzas (teor de compostos inorgânicos, como minerais), glúten (teor das proteínas) úmido e seco, farinografia (determina a consistência da massa através da quantidade exata de água absorvida pela farinha), extensografia (resistência da massa a extensão), atividade α -amilase (níveis de atividade enzimática) e viscosidade (determina o comportamento da gelatinização e as propriedade da pasta de amido) (SCHEUER et al., 2011).

Essas análises fazem parte uma rotina de laboratório, sendo imprescindíveis para a qualidade do produto final. Essas análises demandam um grande volume de amostra, um longo tempo de análise bem como, equipamentos específicos para cada tipo de análise. Sendo assim, é preciso encontrar metodologias que permitam a caracterização da matéria-prima e do produto final de forma mais rápida, eficiente e com menores volumes amostrais mantendo a qualidade dos resultados.

As análises realizadas para certificar a qualidade do grão e da farinha de trigo são consideradas variáveis isoladas, ou de referência. A estatística multivariada é capaz de analisar um conjunto grande de variáveis isoladas (VICINI, 2005). A análise multivariada de dados espectroscópicos vem sendo uma alternativa eficiente para substituir as análises de referência (FERRÃO, 2000). De acordo com o tipo de pesquisa ou dos resultados que se espera obter, podem-se utilizar diferentes técnicas multivariadas (HAIR et al., 2009).

Diante do exposto, o presente estudo pretende desenvolver modelos multivariados por meio de técnicas como, agrupamentos hierárquicos aglomerativos (AHA), análise de componente principal (ACP) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que substituam as análises de referências fazendo uso da técnica de espectroscopia de infravermelho nas regiões no próximo (NIR) e médio (MIR) em amostras de grãos e farinha de trigo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir modelos multivariados de calibração por PLS fazendo-se uso das técnicas de NIR e MIR para substituir as análises de referências de defeitos e triguilhos, impurezas, umidade e peso hectolitro de amostras de grãos de trigo e as análises de referência de *falling number*, glúten úmido, alveografia e razão elasticidade por extensibilidade de amostras de farinha de trigo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar amostras de grãos e farinha de trigo por meio das técnicas NIR e MIR;
- Construir modelos multivariados de calibração relacionando os resultados obtidos por MIR e NIR com técnicas estatísticas multivariadas de AHA, ACP e PLS;
- Determinar os teores de defeitos e triguilhos, impurezas, umidade e peso hectolitro em amostras de grão de trigo a partir de modelos multivariados por PLS;
- Determinar os teores de *falling number*, glúten úmido, alveografia e razão elasticidade por extensibilidade de amostras de farinha de trigo a partir do modelo multivariado por PLS;
- Comparar os modelos multivariados obtidos com os dados espectroscópicos por MIR e NIR através das diferentes modelagens estatísticas;
- Determinar modelos multivariados eficientes para a substituição de cada uma das análises de referência para as amostras de grão e farinha de trigo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 HISTÓRIA DO TRIGO

O início da agricultura permitiu o domínio sobre a cultura de vários cereais, dentre eles, o trigo. Mas foram os egípcios, por volta de 4000 a.C., no chamado crescente fértil, que melhoraram os métodos de cultivo do cereal, bem como, da técnica de fermentação, usada para a fabricação de pães. Os chineses por volta de 2000 a.C., já utilizavam o trigo no preparo de massas, macarrões e pastéis. Além de ser usado como alimento, o trigo era usado como símbolo religioso pelos egípcios, na forma de oferendas, na páscoa judaica, na forma de pães ázimos e no cristianismo, como símbolo da vida na eucaristia (ABITRIGO, 2015).

As sementes de trigo chegaram ao Brasil no ano de 1534, trazidas pelas naus de Martim Afonso de Sousa. Foram inicialmente cultivadas na capitania de São Vicente, e aos poucos foram difundidas por todo o território brasileiro. Em 1737, o estado do Rio Grande do Sul se dedicou a triticultura e chegou a exportar o cereal para Portugal. Com a criação de empresas responsáveis pela pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias como o Departamento Geral de Comercialização de Trigo Nacional (CTRIN), criada em 1962 e já extinta, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), criada em 1973, o Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), criado em 1973 e a Associação Brasileira da Indústria do Trigo (ABITRIGO), criada em 1991 e, incentivos do Governo, foi que a cultura de trigo melhorou em qualidade e quantidade de produção (CRIAR E PLANTAR, 2015).

Atualmente a triticultura se estende nas Regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do país, sendo o Paraná o estado que detém a maior porcentagem da produção de trigo (Figura 1). A estimativa de produção, pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), para a safra de 2014/2015 é de 5,9 milhões de toneladas do cereal. No entanto, o Brasil ainda não é autossuficiente na produção de trigo. Segundo a estimativa da CONAB, entre os meses de janeiro e agosto de 2015, será necessário importar em torno de 6,7 milhões de toneladas para suprir o consumo do país (CONAB, 2015).

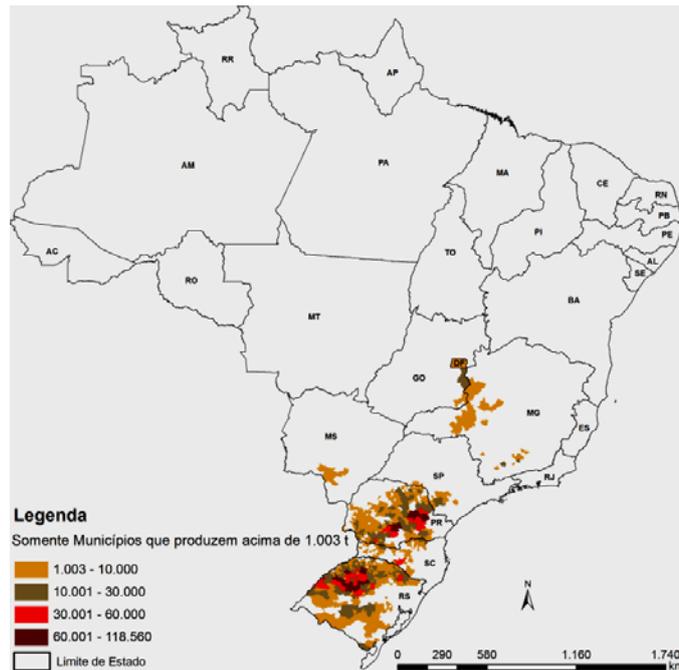


Figura 1: Mapa da produção agrícola de trigo.

Fonte: (CONAB, 2015)

3.2 CLASSIFICAÇÃO DO GRÃO DE TRIGO

O trigo é um cereal da família *gramineae* e pertencente ao gênero *Triticum*. Possui grande variedade de espécies e subespécies, sendo a *aegilopoides* a ancestral dos demais tipos de trigo (MUNDSTOCK, 1983).

O trigo é classificado de acordo com o número de cromossomos ou pela composição do genoma. O *Triticum* possui sete cromossomos básicos capazes de formar toda a variedade de espécies. As combinações desses sete cromossomos formam o genoma, o qual pode ser denominado de A, B e D (MUNDSTOCK, 1983). As espécies de *Triticum* são definidas pelo número de cromossomos. As espécies diploides possuem sete cromossomos ($2n=14$) e seu genoma é denominado AA. Os trigos que possuem 14 cromossomos ($2n=28$) são chamados de tetraploides e seu genoma é denominado AABB. E um terceiro grupo, com 21 cromossomos ($2n=42$), chamados de hexaploides e seu genoma é denominado AABBDD (FORNASIERI, 2008). Esse último é o mais utilizado na indústria de panificação em virtude de apresentar o genoma D. Esse genoma está associado a melhor qualidade da farinha em relação às proteínas presentes em sua composição (gliadina e glutenina). As espécies de trigo mais utilizadas para a panificação são *T. vulgare*, *T. compactum*, *T. spelta*, *T. aestivum* (BASTOS, 1987; MUNDSTOCK, 1983).

3.3 ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO

O grão de trigo é “fruto pequeno, seco, indeiscente, com pericarpo fino e composto” (FORNASIERI FILHO, 2008). A semente de trigo (Figura 2) é proporcionalmente dividida em endosperma (83%), pericarpo (14%) e embrião ou gérmen (3%). O endosperma é formado quase em sua totalidade por amido e as proteínas estão mais concentradas nas partes externas. O pericarpo é composto por pentoses, celulose e cinzas. E o gérmen possui alto teor de proteínas, lipídios, açúcares redutores e cinzas (EMBRAPA, 2006).

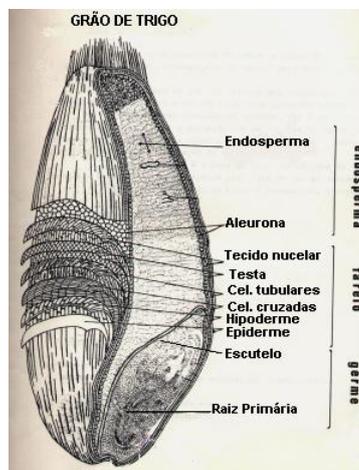


Figura 2: Estrutura grão de trigo

Fonte: (MARQUES; ALBUQUERQUE, 1999)

3.4 COMPONENTES BIOQUÍMICOS DO GRÃO E FARINHA DE TRIGO

A qualidade do trigo e de seus produtos derivados será influenciada pelos componentes bioquímicos presentes no grão. Dentre os componentes de valor nutricionais mais importantes para o trigo pode-se citar as proteínas, gorduras, carboidratos e açúcares (FERRÃO, 2000). Na Tabela 1, estão descritos os principais componentes presentes no grão de trigo.

Tabela 1: Composição bioquímica do endosperma, gérmen e farelo do grão de trigo.

Componente	Endosperma (%)	Gérmen (%)	Farelo (%)
Umidade	14,0	11,7	13,3
Proteína	9,6	28,5	14,4
Gordura	1,4	10,4	4,7
Cinza	0,7	4,5	6,3
Diferença de	74,3	44,9	61,4
Carboidrato			
Goma	72,0	14,0	8,6
Hemicelulose	1,8	6,8	26,2
Açúcares	1,1	16,2	4,6
Celulose	0,2	7,5	21,4
Carboidrato Total	74,1	44,5	60,8
Recuperação da	99,8	99,6	99,4
fração			

FONTE: Adaptado de (RAE, 2011)

Os componentes bioquímicos presentes na farinha dependem exclusivamente do grão de trigo, e pode ter sua composição alterada de acordo com a porcentagem de endosperma, gérmen e farelo presente. A Tabela 2 apresenta os principais componentes bioquímicos presentes na farinha de trigo.

Tabela 2: Principais componentes bioquímicos da farinha de trigo.

Componente	Porcentagem (%)
Amido	70 - 75
Umidade	12 - 14
Proteínas	8 - 16
Polissacarídeos não	2 -3
amiláceos	
Lipídios	2
Cinzas	1

FONTE: Adaptado de (SCHEUER et al., 2011)

3.5 PROCESSAMENTO DO GRÃO DE TRIGO

O grão de trigo é recebido pela indústria moageira e antes de passar pelo processo de moagem é limpo passando pelo processo de acondicionamento, onde é

armazenado em silos com 4 a 8% de água de 12 a 24 horas. Após esse processo, é degerminado por degerminadores de trigo específicos e depois passa para o processo de moagem (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009).

O grão molhado e limpo passa por 13 processos de moagem, em moinhos de rolos, para então ser transformado em farinha (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009). Essa moagem é gradual, para evitar o aquecimento do grão que aumenta a degradação dos compostos bioquímicos e para diminuir o gasto de energia (FERRÃO, 2000).

A farinha de trigo é, portanto, um pó desidratado resultante do processo de moagem do grão de trigo. A farinha de trigo é rica em amido, proteínas, gorduras e minerais e é utilizada para a fabricação de pães, massas, bolos e macarrões (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009).

3.6 CLASSIFICAÇÃO DA FARINHA

A farinha de trigo resultante da moagem dos grãos de trigo pode ser composta ou não pelas três frações do grão, dependendo do seu uso. A Tabela 3 apresenta as características do trigo, em relação ao seu uso comercial.

Tabela 3: Indicações de características de qualidade por produto à base de trigo.

Produto	W ¹ (10 ⁻⁴ J)	P/L ²	Número de queda (s)
Bolo	20-150	0,40-1,00	>150
Biscoito	50-150	0,40-1,00	>150
Cracker	250-350	0,70-1,50	225-275
Pão Francês	180-250	0,50-1,20	200-300
Uso Doméstico	150-220	0,50-1,00	200-300
Pão de Forma	220-300	0,50-1,20	200-300
Massas	>200	1,00-3,00	>250
Alimentícias			

¹ Força geral de glúten, expressa em 10⁻⁴ Joules e ² Relação entre tenacidade (P) e extensibilidade (L).

FONTE: Adaptado de (EMBRAPA, 2006)

A farinha de trigo é classificada em três tipos de acordo com os limites de tolerância especificados na Instrução Normativa nº 8, de 2 de junho de 2005 do

MAPA. Na Tabela 4, estão descritos os limites de tolerância para a classificação da farinha de trigo.

Tabela 4: Limites de tolerância para a Farinha de Trigo.

Tipos	Teor Máximo de Cinzas¹ (%)	Granulometria	Teor Mínimo de Proteína (%)	Acidez Graxa Máxima (mg de KOH/100g do produto)	Teor Máximo de Umidade (%)
Tipo 1	0,8	95% do produto deve passar pela peneira	7,5	100	15,0
Tipo 2	1,4	com abertura de malha de 250 μm	8,0	100	15,0
Integral	2,5	-	8,0	100	15,0

¹Os teores de cinzas e de proteína deverão ser expressos em base seca.
 FONTE: (SISLEGIS, 2005)

3.7 CRITÉRIOS DE QUALIDADE DO GRÃO E DA FARINHA

A qualidade do produto final, em qualquer setor, está intimamente ligada à qualidade da matéria-prima. Depois de moído o trigo gera três produtos principais, a farinha, o farelo e o gérmen, que são matérias-primas para uma gama de produtos (UFRGS, 2015). A farinha pode ser utilizada na fabricação de pães, massas, bolos e biscoitos e na indústria alimentícia em geral. O farelo é destinado a fábricas de ração ou como complemento vitamínico e de fibras. Enquanto que o gérmen é destinado às indústrias farmacêuticas para a extração de óleos e complexo vitamínico (GUARIENTI, 1993).

O conceito de qualidade para o trigo depende do destino final do produto ou do setor que o avalia.

“Desta forma, para o tricultor, o trigo de qualidade superior é aquele que possui boas características agronômicas, como resistência a doenças e pragas, alto potencial de produção e elevado peso do hectolitro. Para o moageiro, a qualidade significa matéria-prima uniforme em tamanho e forma, alto peso específico, alto rendimento em farinha e baixos teores de cinzas, coloração desejável do produto final e baixo consumo de energia elétrica durante o processamento industrial. Já para o panificador, a farinha de boa qualidade deve possuir alta capacidade de absorção de água, boa

tolerância ao amassamento, glúten de força média a forte, bem balanceado, alta porcentagem de proteínas, enfim, fatores estes que determinam alta potencialidade de produzir pão com boas características” (GUARIENTI, 1993).

A qualidade dos diferentes tipos de trigo não pode ser determinada a partir de um único parâmetro ou propriedade, é necessário realizar diversas análises para determinar as características físico-químicas do grão, o que influenciará na qualidade final do produto bem como, no preço associado a ele (MANDARINO, 1993). Os testes físicos, físico-químicos e reológicos são as análises mais empregadas para atestar a qualidade do grão e da farinha.

3.7.1 Testes físicos

3.7.1.1 Peso hectolitro (PH)

O PH é também chamado de peso específico e representa o peso dos grãos em um volume de 100 L, cuja unidade de medida é o kg/hl. É utilizado como padrão de qualidade para a compra e venda de trigo e reflete a sanidade do grão de trigo, bem como, o seu rendimento em farinha ou sêmola, de modo que, quanto maior o PH maior o rendimento dos grãos (GUARIENTI, 1993; EMBRAPA, 2009). Entretanto, existem alguns erros associados a essa medida, como o teor de umidade, os espaços vazios entre os grãos e desses com a parede do recipiente e o tipo e a quantidade das impurezas presentes nos grãos de trigo (MANDARINO, 1993). Por estas razões, o peso mínimo de PH, previsto pela legislação brasileira varia de 70 a 78 kg/hl (SISLEGIS, 2001), dependendo do tipo de grão.

3.7.1.2 Peso de mil grãos (PMG)

O PMG é utilizado como padrão de classificação e qualidade nos grãos de trigo, representa a influência do tipo de cultura, das condições climáticas, da luminosidade e da umidade no crescimento da planta. Quanto menor o grão, menor será o PMG (MANDARINO, 1993). Estudos comprovam que os grãos mais indicados são os de tamanho médio, visto que, os grãos muito grandes absorvem menos água

e no momento da moagem, pode variar a umidade da farinha o que pode interferir em sua qualidade (GUARIENTI, 1993).

3.7.2 Teste físico-químicos

3.7.2.1 Dureza dos grãos

A dureza do grão é definida como a dificuldade que o grão apresenta quando se exerce uma pressão sobre ele. A partir desse teste, pode-se classificar os grãos em dois grupos, *hard* (duro) e *soft* (suave). Essa designação depende da genética do grão, mas também pode ser modificada de acordo com as condições de cultivo do cereal, como o tipo de solo (quantidade de nitrogênio e fósforo disponíveis), época e retenção de água pelo grão. O trigo, independente da sua genética, pode adquirir a característica de dureza. Isso ocorre se ele for exposto a solos com grandes quantidades de nitrogênio e a altas temperaturas, durante o processo de maturação, sendo então denominado trigo vitroso (GUARIENTI, 1993).

Os grãos *soft* dão origem a farinhas mais leves, de coloração branca, com baixo teor de glúten e menor granulometria, utilizadas para a fabricação de bolos, tortas e bolachas. Já o grão *hard*, gera uma farinha mais pesada, de coloração amarela, com maior teor de glúten e maior granulometria, utilizada principalmente para a indústria de panificação, de macarrão e massas em geral (SCHEUER et al., 2011).

3.7.2.2 Proteínas

A qualidade e o teor de proteínas presentes nos grãos de trigo dependem do genótipo, das condições ambientais, pragas, doenças, e forma de cultivo. Podendo ser divididas em dois grupos, proteínas solúveis e proteínas insolúveis (GUARIENTI, 1993).

Nas proteínas solúveis tem-se a presença de duas frações principais, albuminas (6 a 10%) e globulinas (6 a 10%). E, nas proteínas insolúveis tem-se a presença de três frações principais, gliadinas (35%), gluteninas (35%) e resíduo proteico (10%) (MANDARINO, 1993).

A importância da análise de proteínas está na presença do glúten. Ele é formado através da hidratação das proteínas insolúveis e é o que confere as características de elasticidade (gluteninas e resíduos) e extensibilidade (gliadina) à massa. O glúten forma uma rede proteica capaz de aprisionar o gás carbônico, liberado na fermentação, nos grânulos de amido (GUARIENTI, 1993; MANDARINO, 1993). Já as proteínas solúveis, são necessárias no processo de fermentação por fornecerem a matéria proteica para as leveduras.

A determinação do teor de proteínas é comumente realizada por análise de nitrogênio amoniacal, através do método de Kjeldahl referência. A equação 1, mostra como a porcentagem de nitrogênio é transformado em porcentagem de proteína, usando o fator de correção de 5,7. Outras técnicas, menos comuns, são utilizadas para determinar o teor de proteínas, dentre estas destacam-se a NIR e a ressonância magnética nuclear (RMN) (MANDARINO, 1993).

$$\% \text{ proteínas} = \% \text{ nitrogênio} \times 5,7 \quad (\text{eq. 1})$$

Onde; 5,7 é um fator de correção para a quantidade de proteínas presente no trigo.

Quanto maior o teor de proteínas presente nas farinhas, maior será sua qualidade na panificação. A legislação brasileira determina que o teor mínimo de proteínas é de 7,5% para farinhas do tipo 1 e de 8,0% para farinhas do tipo 2 e integral (SISLEGIS, 2005).

3,7.2.3 Umidade

A importância da medida da umidade em amostras de grão de trigo está relacionada com o momento certo de efetuar a colheita, temperatura, tempo de secagem e condicionamento do grão de trigo para a moagem. No Brasil, o percentual máximo de umidade permitido é 13% para o grão de trigo (SISLEGIS, 2001) e de 15% para a farinha de trigo (SISLEGIS, 2005). A medida da umidade pode ser efetuada por NIR ou condutividade elétrica (EMBRAPA, 2009).

3.7.2.4 Cinzas e impurezas

O teor de cinzas representa o percentual de matéria inorgânica e cinzas que constituem as amostras de grão ou de farinha de trigo. É resultado da eliminação da matéria orgânica pela queima da amostra. Os principais constituintes das cinzas são cálcio, magnésio e fosfatos e sulfatos de potássio. Com o teor de cinzas é possível determinar a coloração do produto final (EMBRAPA, 2009; GUARIENTI, 1993). O teor de cinzas máximo varia de 0,8 a 2,5 % dependendo o tipo de grão e farinha (SISLEGIS, 2005).

As impurezas são caracterizadas por toda e qualquer substância que se difere em meio às amostras de grão de trigo. São consideradas impurezas grãos de outras culturas, partículas oriundas da planta de trigo ou de outras culturas, sementes de plantas daninhas, compostos orgânicos ou inorgânicos, pedras, terras entre outras partículas que não sejam grão de trigo (EMBRAPA, 2009). Expresso em porcentagem, o teor de impurezas pode interferir na qualidade da farinha, quanto a sua segurança alimentar, já que esses elementos estranhos podem ser tóxicos (MANDARINO, 1993). O percentual máximo de impurezas permitido no Brasil é de 2% para o grão de trigo (SISLEGIS, 2001).

3.7.2.5 Extração de glúten

O glúten é a fração insolúvel das proteínas do trigo e pode ser determinado de maneira manual ou automatizado através do equipamento denominado *glutomatic*. É utilizado para determinar a qualidade e quantidade o teor de proteínas presente no trigo, podendo ser expresso em termos de glúten seco e glúten úmido. O glúten seco (Equação 2) fornece informações sobre o coeficiente de hidratação do glúten e, o glúten úmido pode fornecer informações como aspecto, poder fermentativo e elasticidade (MANDARINO, 1993).

$$G (\%) = \frac{100 \times PG}{PA} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde G, é o valor percentual de glúten seco, PG representa o peso do glúten seco e PA, é o peso da amostra de farinha.

3.7.2.8 Índice de queda de Hagberg (*Falling Number*)

Por meio do índice de queda é possível determinar a atividade das enzimas alfa e beta amilases, que nada mais é, do que a capacidade de fermentação da farinha de trigo. É determinada pelo tempo que um anel de metal leva para atravessar uma suspensão gelificada de amido em um tubo viscosimétrico. Quanto menor o tempo que o anel leva para atravessar o tubo, menor será a atividade das enzimas (MANDARINO, 1993).

O valor mínimo do número de queda é de 200s (SISLEGIS, 2001), caso a farinha apresente números menores a esse é possível acrescentar melhoradores ou reforçadores que contenham a enzima alfa-amilase fúngica, e assim aumentar os níveis da enzima na farinha. Caso a farinha possua elevados níveis da enzima, ela pode liquefazer a massa, diminuindo sua qualidade. Para tal, é necessário mesclar farinhas com concentrações de alfa-amilase diferentes para equilibrar a farinha e recuperar o seu poder de panificação (GUARIENTI, 1993).

3.7.3 Testes reológicos

3.7.3.1 Alveografia (W)

O teste de alveografia é capaz de determinar o trabalho ou energia de deformação (W), a estabilidade, a tenacidade (P) e a extensibilidade (L) da farinha de trigo (GUARIENTI, 1993).

A técnica consiste na preparação padronizada de uma massa a partir da farinha de trigo e uma solução salina, levando em consideração a absorção padrão de 56% de água pela farinha. Depois do preparo da massa, são feitos pequenos discos de dimensões também padronizadas que será inflado com ar, a partir de pressão constante, para a formação de uma bolha de ar. A bolha é monitorada até sua ruptura e um manômetro mede a pressão de ruptura (UFRGS, 2015).

A tenacidade (P) representa a resistência da massa ao ser expandida, sendo proporcional a absorção de água pela massa. A extensibilidade (L) capacidade que a massa possui de ser esticada sem se romper, sendo indicativo do volume do pão. O equilíbrio do alveograma é dado pela razão tenacidade e extensibilidade. Cada

tipo de produto possui P/L ideais, para a fabricação de pães, o ideal é um equilíbrio entre os dois parâmetros (P/L entre 0,50 e 1,20), para a fabricação de bolos e biscoitos, as farinhas precisam ser extensíveis, apresentando razão P/L menor que 0,49 e para massas alimentícias, a farinha deve ter maior tenacidade, com razão P/L maior que 1,21 (EMBRAPA, 2009).

A alveografia pode ser realizada no alveógrafo de Chopin. Esse equipamento é capaz de gerar um gráfico (Figura 3), denominado de alveograma, que mostra o comportamento da massa durante a fermentação do processo de panificação (MANDARINO, 1993).

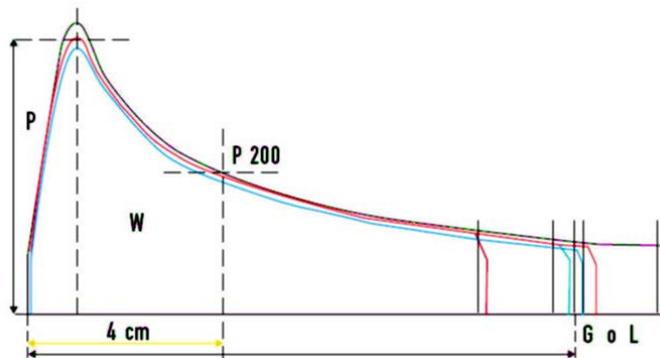


Figura 3: Exemplo de Alveograma.
Fonte: (UFRGS, 2015).

3.7.3.2 Farinografia

O teste de farinografia determina a capacidade de absorção de água pela farinha, bem como, da medida de plasticidade, motilidade e de propriedades físicas da farinha. É determinada no farinógrafo de Brabender (MANDARINO, 1993).

A partir do farinograma, é possível determinar índices como, tempo de desenvolvimento da massa, estabilidade, índice de tolerância da massa e valor valorimétrico. Esses índices podem ser afetados pelas condições climáticas, tipo de cultivo, tipo de farinha e teor proteico (GUARIENTI, 1993).

3.7.3.3 Mixografia

O teste de mixografia é realizado no mixógrafo e determina a resistência mecânica da massa ao amassamento. O mixograma pode fornecer informações de tempo de amassamento e altura da curva. Esse teste é importante para determinar a

qualidade da panificação. Valores muito baixos de tempo de amassamento desqualificam as farinhas para a panificação (MANDARINO, 1993; GUARIENTI, 1993).

3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

Compostos químicos, orgânicos ou inorgânicos, que possuam ligação covalente são capazes de absorver energia eletromagnética na região do infravermelho. Essa região compreende os comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm , e é geralmente dividida em três grandes faixas: infravermelho próximo - NIR (do inglês, *Near Infrared*), infravermelho médio – MIR (do inglês, *Middle Infrared*) e infravermelho distante – FIR (do inglês, *Far Infrared*) (FERREIRA NETO, 2012; PAVIA, 2010). A Tabela 5 mostra os limites aproximados das regiões espectrais do infravermelho.

Tabela 5: Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Comprimentos de onda (λ), μm	Números de onda, cm^{-1}	Frequências (ν), Hz
Próximo	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 – 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 - 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: Adaptado de (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009)

A energia da radiação de infravermelho é absorvida pelas moléculas e é convertida em energia vibracional, excitando-as a um estado de maior energia. Essa energia é quantizada e aparece como bandas em um espectro, que representa as mudanças de nível de energia.

“No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula” (PAVIA, 2010).

Na espectroscopia de infravermelho, são observadas somente vibrações que alteram o momento de dipolo da molécula. As vibrações ocorrem em um espaço tridimensional, sendo assim, uma molécula com n átomos de carbono, possui $3n$ graus de liberdade vibracionais. Moléculas não lineares apresentam três graus de liberdade que representam a rotação da molécula, três graus de liberdade são

responsáveis pelo movimento de translação e os restantes são resultado das vibrações fundamentais. Já as moléculas lineares possuem $3n-5$ graus de vibração (NESPECA, 2013).

As vibrações de ligação podem ser de dois tipos, estiramentos e deformação. Enquanto a primeira representa a variação na distância interatômica ao longo do eixo da ligação de dois átomos, a segunda representa a variação no ângulo das ligações. As vibrações de estiramentos podem ser simétricas e assimétricas. Já as vibrações de deformação podem ser de quatro tipos, deformação simétrica no plano e fora do plano e deformação assimétrica no plano e fora do plano. A Figura 3 representa os tipos de vibrações ocorridas em uma molécula (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

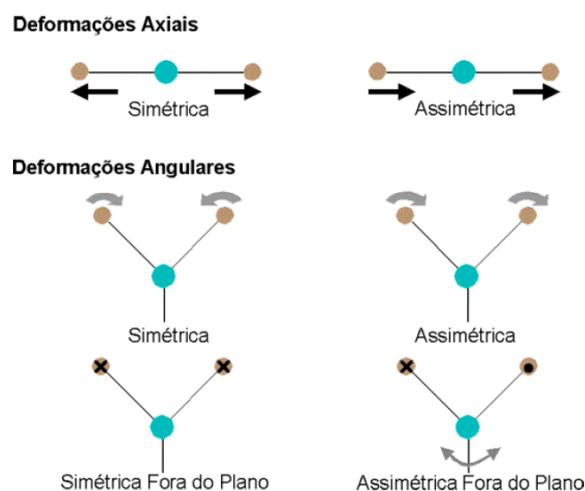


Figura 4: Tipos de oscilações de deformação molecular.
Fonte: (FOLHA, 2014)

O espectro de infravermelho é representado em por meio de um gráfico onde no eixo x tem-se a variação do número de onda (cm^{-1}) e no eixo y, a absorbância (u.a.) ou transmitância (%). O número de onda é utilizado, ao invés do comprimento de onda, por ser diretamente proporcional a energia de vibração (SILVERSTEIN, 2007; NESPECA, 2013).

A ampla utilização da técnica de IV deve-se a combinação do interferômetro de Michelson e do procedimento matemático da Transformada de Fourier que tornou o equipamento mais sensível, rápido e robusto. A técnica de infravermelho é uma técnica não destrutiva de âmbito qualitativo e quantitativo. As amostras podem ser desde substâncias puras ou complexas em amostras, sólidas cristalinas ou amorfas,

soluções aquosas ou com solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas (FERRÃO, 2000).

3.8.1 MIR

As técnicas de absorção e reflexão no infravermelho médio podem ser usadas para determinar o tipo de função química presentes nos compostos analisados, visto que, são vibrações que ocorrem no estado fundamental da molécula (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). Na Tabela 6 estão descritas as principais aplicações da espectroscopia de IV.

Tabela 6: Principais aplicações da IV.

Regiões Espectrais	Tipo de Medida	Tipo de Análise	Amostras a que se aplica
IR - Próximo	Reflectância difusa	Quantitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
IR - Médio	Absorção	Qualitativa	Sólidos, líquidos ou gases puros
		Quantitativa	Misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
	Reflectância	Qualitativa	Sólidos ou líquidos puros
IR - Distante	Absorção	Qualitativa	Espécies inorgânicas ou organometálicas puras

FONTE: Adaptado de (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009)

3.8.1.1 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A DRIFTS (do inglês, *diffuse-reflectance IR Fourier transform spectroscopy*) permite a análise de amostras pulverizadas sem que haja um preparo específico da mesma. Nessa técnica, o feixe de radiação infravermelha, incide sobre a amostra pulverizada diversas vezes, uma parte da radiação é absorvida e retorna a superfície da amostra após múltiplos espalhamentos, a outra parte é refletida em várias direções. Após a incidência de diversos feixes sobre a amostra ela é atenuada e gera um sinal analítico (FERRÃO, 2000; MÜLLER, 2009). Os equipamentos possuem esquemas ópticos como forma de concentrar o sinal gerado, já que esse é

muitas vezes inferior a magnitude do sinal incidente (PARISOTTO et. al, 2009). A técnica gera informações qualitativas das amostras em um espectro de reflectância por número de onda (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

3.8.1.2 Reflectância total atenuada (ATR)

A ATR é uma técnica rápida utilizada em amostras espessas, de alta absorção e de difícil tratamento. Nessa técnica ocorrem múltiplas reflexões de um feixe de radiação infravermelho no interior de um material com alto nível de refração, em um cristal, que atinge a amostra que está em contato com o cristal. Ou seja, o feixe passa de um meio mais denso (cristal) para um meio menos denso (amostra) ocorrendo assim uma reflexão. A ATR ocorre na atenuação do feixe que penetra o meio mais denso em um comprimento de onda específico (FERRÃO, 2000; HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Os espectros de ATR são semelhantes ao espectro IR com outros acessórios como DRIFTS ou Pastilhas de KBr, porém possui particularidades. As leituras podem ser influenciadas pelo contato da amostra no cristal, bem como, pelo ângulo de incidência do feixe e o material do cristal. Ela foi amplamente utilizada na década de 1990 para determinação de propriedades e qualidade de açúcares, óleos e gorduras, manteiga e leite (FERRÃO, 2000).

3.8.2 Infravermelho próximo, NIR

O infravermelho próximo, NIR (do inglês, *near infrared*) compreende os comprimentos de onda entre 770 a 2500 nm. São derivadas das vibrações harmônicas, sobretons e combinações, de estiramento das ligações C-H, N-H e O-H. As absorções do estado de sobreton ocorrem em comprimentos de ondas menores (metade a um terço) do que as absorções do estado fundamental (PANERO, 2007).

O infravermelho próximo, NIR é muito utilizado para análises quantitativas de rotina de substâncias como, água, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, gorduras e proteínas. O espectro de NIR possui bandas sobrepostas e mais fracas se comparadas ao MIR e pode ser influenciada por fatores como tamanho e distribuição de partículas, polimorfismo, umidade, temperatura, pressão, densidade, textura, forma e compactação das amostras (FOLHA, 2014; HOLLER, SKOOG,

CROUCH, 2009). A Tabela 7 ilustra as principais faixas de absorção de NIR e as transições vibracionais referentes a elas.

Tabela 7: Regiões espectrais de NIR com as possíveis transições vibracionais.

Regiões Espectrais	Natureza da transição vibracional
2200 - 2450	Combinação de estiramento C-H
2000 - 2200	Combinação de estiramento N-H, O-H
1650 - 1800	Primeiro sobreton do estiramento C-H
1400 - 1500	Primeiro sobretons de combinações N-H, O-H
1100 - 1225	Primeiro sobreton do estiramento C-H
950 - 1100	Segundo sobretons de combinações N-H, O-H
850 - 950	Terceiro sobreton do estiramento C-H
775 - 850	Terceiro sobretons de combinações N-H, O-H

Fonte: FERREIRA NETO, 2012 apud COSTA FILHO, 2003. p. 94.

3.9 ANÁLISE MULTIVARIADA

Análise multivariada deriva das análises uni e bivariadas e com ela é possível analisar, simultaneamente, um conjunto de dados de um indivíduo ou variáveis observadas através de técnicas estatísticas (CORRAR; PAULO; DIAS FILHO, 2007). Essa análise tem por objetivo "...medir, explicar e prever o grau de relação entre variáveis estatísticas..." (HAIR et al., 2009), além do que, todas as variáveis, necessariamente, precisam ser aleatórias e inter-relacionar-se (HAIR et al., 2009).

Os dados obtidos por técnicas espectroscópicas podem ser associados a técnicas de análise multivariada facilitando o estudo das espécies presentes nas amostras e podendo então, relacioná-las, sem que, as variações dos espectros ou alta correlação dos dados influencie nos resultados (FERRÃO, 2000).

A quimiometria é o nome dado a associação de técnicas estatísticas e matemáticas a dados provenientes de análises químicas. O termo foi usado pela primeira vez por Svante Wold e Bruce R. Kowalski no ano de 1972 e possibilitou extrair o máximo de informações provenientes de dados analíticos (FERRÃO, 2000; FOLHA, 2014).

3.9.1 Agrupamento Hierárquicos Aglomerativos (AHA)

Os métodos de AHA tem por finalidade a classificação de um conjunto de dados em grupos mutuamente excludentes, de acordo com as similaridades presentes na matriz de dados (HAIR et al., 2009). Ou seja, reúne objetos de acordo com as características semelhantes desse objeto com os demais objetos do grupo de dados (CORRAR; PAULO; DIAS FILHO, 2007). Como resultado da análise obtém-se um dendograma capaz de separar primeiramente, um conjunto de dados agrupando-os por similaridade em um único grupo. O processo é repetido várias vezes de modo que, com a diminuição das similaridades, o conjunto de dados acaba associado em um único grupo (VICINI; ADRIANO; SOUZA, 2005).

3.9.2 ACP

A ACP é uma análise fatorial que permite a inter-relação de um grande número de variáveis e a descrição na dispersão dos dados (FERRÃO, 2000; HAIR et al., 2009). Com essa análise é possível diminuir a quantidade de variáveis originais para um número menor de variáveis latentes (componentes principais) capazes de explicar a variabilidade dos dados espectrais. A primeira componente principal (CP) explica o maior percentual da variabilidade dos dados. A segunda componente principal (CP), explica a segunda maior parcela da variabilidade dos dados espectrais e assim por diante (FOLHA, 2014).

3.9.3 PLS

A PLS (do inglês, *Partial Least Squares*) é uma análise dita fatorial e é baseada na decomposição da matriz de dados em matrizes menores capazes de construir um modelo de regressão que explica as propriedades de interesse de um conjunto de dados (FERRÃO, 2000; HAIR et al., 2009). Na PLS os dados espectrais são associados aos dados analíticos e produzem um modelo matemático de regressão, o qual fornecerá os valores analíticos a partir dos dados espectrais (FOLHA, 2014).

Para garantir funcionalidade do modelo alguns parâmetros são avaliados, como, exatidão, precisão e linearidade. Exatidão é a concordância entre o valor

previsto pelo modelo e os valores de referência. A estimativa de exatidão é dada pela raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP), calibração (RMSEC) e validação (RMSEV). Quanto menor o valor desses erros, melhor será a previsão do modelo. Precisão é a correlação entre os valores previstos através de medições sucessivas. Quanto mais próximos esses valores, maior a precisão do modelo de calibração. E linearidade é a capacidade do modelo de prever valores diretamente proporcionais aos valores de referência. É dada pelo coeficiente de correlação (R^2), quanto mais próximo a um, mais linear é o modelo e, portanto, maior sua capacidade de previsão (FERREIRA NETO, 2012; PANERO, 2007; NESPECA, 2013; SANTOS; 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises de MIR e NIR foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, campus Pato Branco.

4.1 AMOSTRAGEM

Foram analisadas 85 amostras de grão e 85 amostras de farinha de trigo. As amostras foram cedidas por um moinho da região de Pato Branco, PR e, as análises de referência foram realizadas no laboratório do próprio moinho.

Com a técnica de MIR, foram lidas 37 amostras de grão e 37 amostras de farinha de trigo. Sendo que para cada amostragem foram usadas 29 amostras para a construção do modelo de calibração e as oito restantes para a validação dos modelos de calibração desenvolvidos.

Com a técnica de NIR, foram lidas 85 amostras de grão e 85 amostras de farinha de trigo. Sendo que, para o desenvolvimento dos modelos de calibração do grão, foram utilizadas 56 amostras para a construção do modelo de calibração e 17 amostras para a validação dos modelos. As 12 amostras restantes não foram utilizadas para modelagem dos dados visto que não apresentaram as respectivas análises de referência. Já para o desenvolvimento dos modelos de calibração de farinha, foram utilizadas 42 amostras e 14 para a validação dos modelos de calibração. As 29 amostras restantes não foram utilizadas para construção dos modelos visto a ausência de análises de referência.

4.2 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE MIR

Os espectros de MIR foram obtidos em duplicata, com o auxílio do espectrômetro *Frontier* (Perkin Elmer®) fazendo uso dos acessórios de *Frontier* DRIFTS (*Diffuse Reflectance*) e UATR (*Attenuated Total Reflectance*), conforme parâmetros descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros para aquisição dos espectros de DRIFTS e ATR.

Parâmetros	DRIFTS	ATR
Região espectral	400 a 4000 cm^{-1}	400 a 4000 cm^{-1}
Formato	Absorbância	Absorbância
Divisor de feixe	KBr	Diamante
Resolução	2 cm^{-1}	2 cm^{-1}
Número de acumulações	32 varreduras por espectro	32 varreduras por espectro
Amostra	5 mg	1 grão/5g (farinha)
KBr	95 mg	-

4.3 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE NIR

Os espectros de reflectância na região do infravermelho próximo foram coletados em um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo MPA. As medidas foram realizadas em triplicatas, utilizando-se um acessório de reflectância difusa utilizando esfera de integração recoberta com ouro com rotor de amostra em copo de quartzo. Na Tabela 9, estão relacionados os parâmetros usados para a aquisição dos espectros de NIR.

Tabela 9: Parâmetros para aquisição dos espectros de NIR

Região espectral	4000 a 12500 cm^{-1}
Divisor de feixe	Quartzo
Rotação	Com Rotação
Resolução	32 cm^{-1}
Varredura	32
Volume de amostra	30 cm^3

4.4 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS

4.4.1 Pré-processamento dos espectros

Os espectros foram avaliados em diferentes pré-processamento: primeira derivada com filtro *Savitzky-Golay* e polinômio de segunda ordem, com tamanho das janelas 21 pontos; correção do espalhamento multiplicativo (MSC), Normalização, Suavização, correção da linha de base, centralização dos dados na média, *Straight line subtraction* e transformação padrão normal de variação (SNV). Esses pré-processamentos foram realizados de acordo com a necessidade de cada amostra, para seleção dos melhores modelos de calibração. As variáveis (números de onda) foram centradas na média antes da modelagem.

4.4.2 Desenvolvimento dos modelos de regressão

Os modelos multivariados por MIR foram realizados com o *software* Pirouette versão 4.5.

Os modelos multivariados por NIR foram desenvolvidos com o *software* OpusLab versão 7.2.

E os gráfico e figuras ilustrativas foram desenvolvidos com o *software* Origin versão 8.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros no infravermelho médio e próximo (MIR e NIR) da farinha e do grão de trigo estão apresentados nas Figuras 4, 5, 6, 7, e 8, com correção de linha base (MIR) e sem tratamento matemático (NIR).

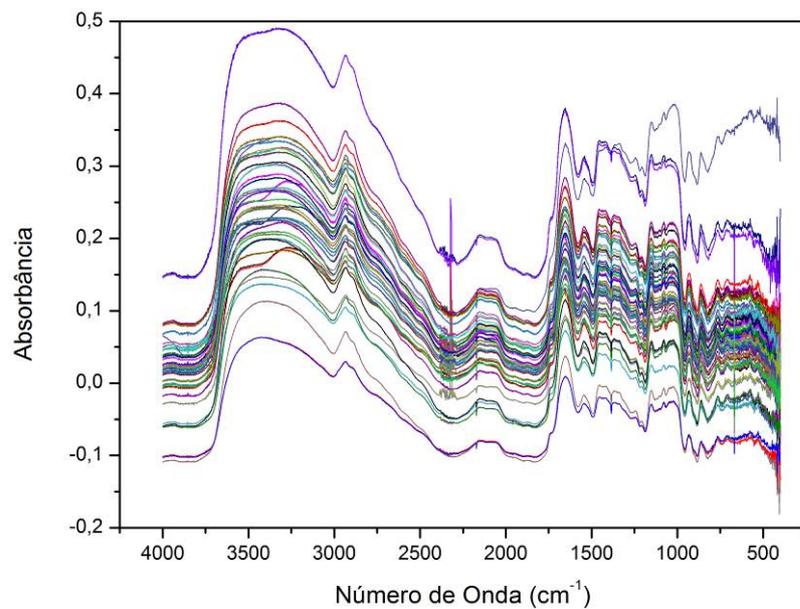


Figura 5: Espectro de MIR da farinha de trigo com Acessório de DRIFTS, com correção da linha de base.

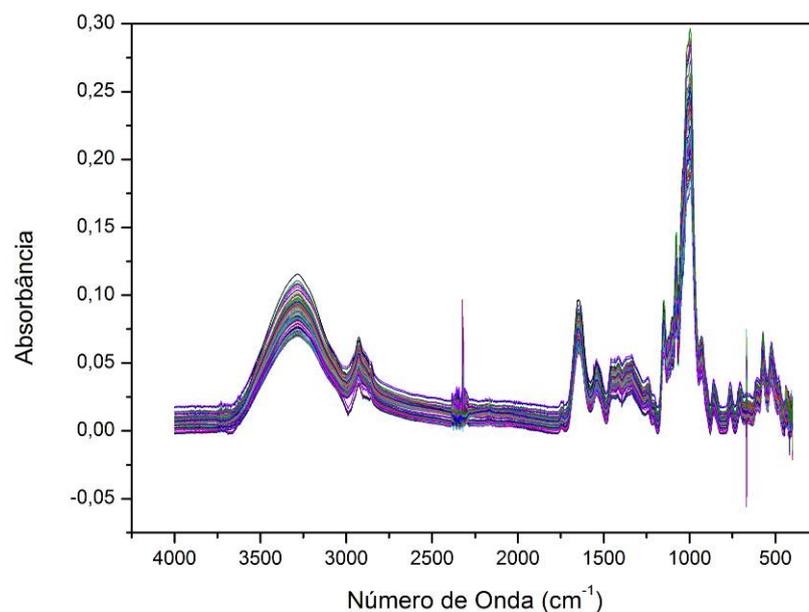


Figura 6: Espectro de MIR da farinha de trigo com acessório de UATR, com correção da linha de base.

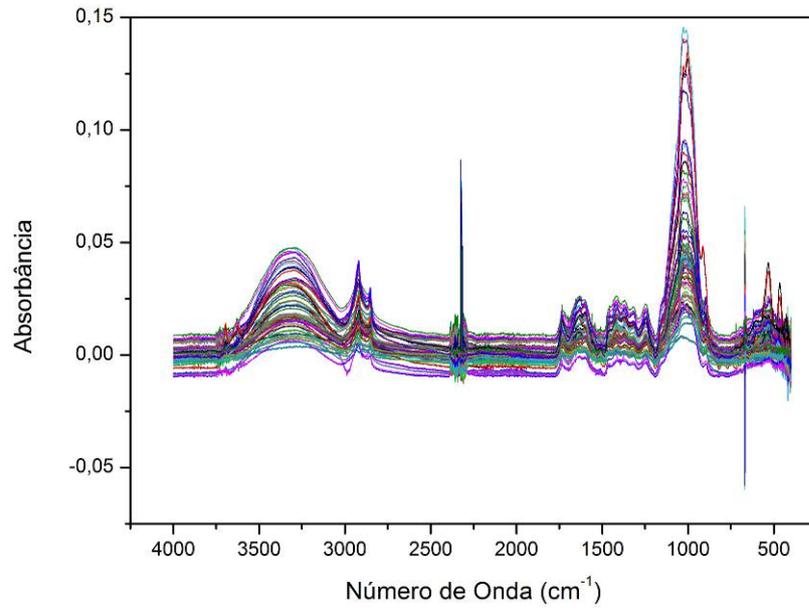


Figura 7: Espectro de MIR do grão de trigo com Acessório de UATR, com correção da linha de base.

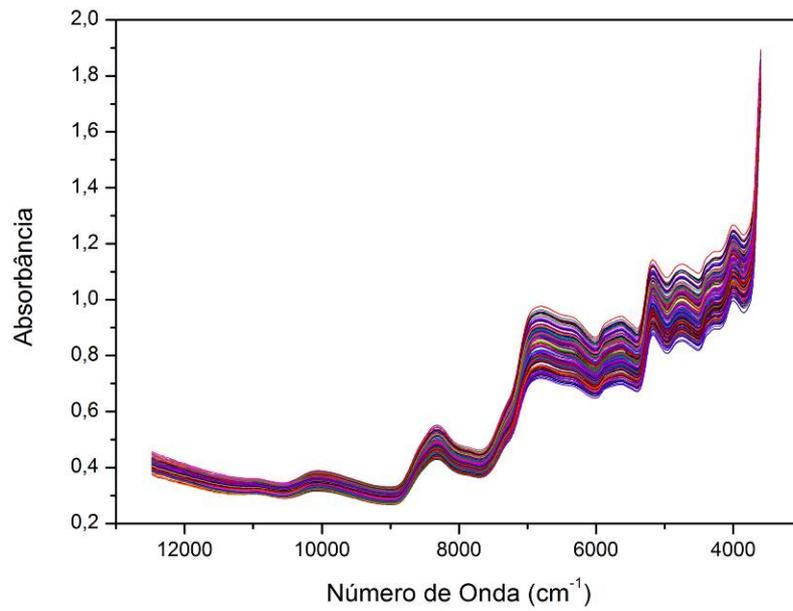


Figura 8: Espectro de NIR do grão de trigo, sem tratamento.

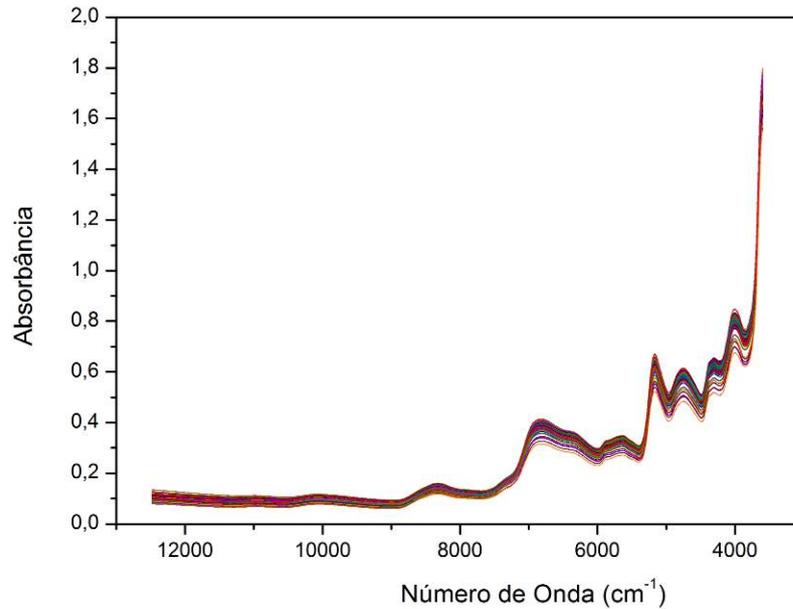


Figura 9: Espectro de NIR da farinha de trigo, sem tratamento.

Os espectros de MIR (Figura 4, 5 e 6), apresentaram o mesmo padrão de leitura. Apresentando picos semelhantes para ambos os acessórios, tendo algumas particularidades no espectro obtido por DRIFTS. Sendo, no entanto, independente da condição da amostra. O mesmo ocorreu para os espectros de NIR (Figura 7 e 8) que também apresentaram o mesmo padrão de picos independente da condição da amostra.

As características dos espectros de MIR e NIR são provenientes dos grupos funcionais das amostras de grão e farinha de trigo. Os espectrogramas apresentaram principalmente grupos funcionais de carboidratos, representado pelo amido, presente em maior percentual na amostra, umidade, proteínas, principalmente as formadoras de glúten e, lipídios, mesmo que em pequena quantidade.

Na região de MIR podem ser identificados os ácidos graxos pelas ligações dos grupos C=O em 1760 e 1710 cm^{-1} , estiramento de C-C e C-O-H, encontradas em uma banda larga entre 3200 a 2500 cm^{-1} . Confirmada pela cadeia carbônica insaturada, com estiramentos assimétricos e simétricos de CH_2 e CH_3 , entre 3080 a 3020 cm^{-1} . As proteínas estão representadas pelo estiramento N-H 1654 cm^{-1} . O amido pode ter suas bandas encobertas por bandas mais fortes já que, as ligações C-H dos anéis aromáticos aparecem em aproximadamente 3030 cm^{-1} (FERREIRA, 2013; SILVERSTEIN, 2007).

Para os espectros de NIR, a absorção da água é representada pela combinação das bandas de deformação O-H e H-O-H, oriundas da vibração de segundo sobretom, na faixa entre 5200-5100 cm^{-1} e o primeiro sobretom do estiramento O-H (6944-6802 cm^{-1}). A ligação C-H proveniente do 1º sobretom de CH_3 e $-\text{CH}=\text{CH}-$, comum em ácidos graxos, pode ser observado na faixa de 5000 a 5600 cm^{-1} . Para o amido, as ligações de estiramento C-H, C-C e C-O-C, estão presentes na combinação das bandas de vibração em 4000 cm^{-1} , no estiramento C-H e deformação CH_2 na faixa 4390 cm^{-1} , estiramento O-H e deformação O-H-O na banda de 4762 cm^{-1} , na banda (6897 cm^{-1}) de estiramento de primeiro sobretom da ligação O-H. A faixa característica de proteínas encontra-se entre 5000 a 4500 cm^{-1} representa o estiramento de N-H e C=O. Nas regiões de 4650 e 4587 cm^{-1} são comuns de aminoácidos das proteínas. A celulose é comumente associada ao estiramento C-H em 8370 cm^{-1} (FERREIRA, 2013; FERREIRA NETO, 2012; FOLHA, 2012; PANERO, 2007;).

5.1 VALORES DE REFERÊNCIA

5.1.1 Valores de referência para MIR

Para a construção dos modelos de calibração da farinha de trigo por MIR, utilizaram-se as análises de referência de *Falling Number* (FN), Glúten Úmido (GU), Alveografia (W) e a razão elasticidade por extensibilidade (P/L), cujos maiores, médios e menores valores encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 10: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de farinha de trigo de diferentes variedades.

Tipo de trigo (variedade)	FN (s)	GU (%)	W (10^{-4} J)	P/L
Misto	251,00-364,50* 478,00	28,56-31,99*-35,43	247,00-286,00* 325,00	0,75-1,46* 2,18
CD-150	302,00-370,50* 439,00	27,27-28,53*-29,79	235,00-300,00* 365,00	1,14-1,36* 1,58

*valores médios

Para a construção dos modelos de calibração do grão de trigo por MIR, utilizaram-se as análises de referência de Defeitos e Triguilhos (DT), Impurezas, Umidade e Peso Hectolitro (PH), cujos maiores, médios e menores, valores encontram-se descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de grão de trigo de diferentes variedades.

Tipo de trigo (variedade)	DT (%)	Impurezas (%)	Umidade (%)	PH (kg/100L)
Misto	0,20-2,45*-4,70	0,06-0,48*-0,90	12,00-12,65*-13,30	74,55-78,82*-83,10
CD-150	1,40-1,70*-2,00	0,50-0,75*-1,00	12,10-12,95*-13,80	79,90-81,50*-83,10

*valores médios

5.1.2 Valores de referência para NIR

Para a construção dos modelos de calibração da farinha de trigo por NIR, utilizaram-se as análises de referência de *Falling Number* (FN), Glúten Úmido (GU), Alveografia (W) e a razão elasticidade por extensibilidade (P/L), cujos maiores, médios e menores, valores encontram-se descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de farinha de trigo de diferentes variedades.

Tipo de trigo (variedade)	FN (s)	GU (%)	W (10 ⁻⁴ J)	P/L
Misto	251,00-364,50*-478,00	28,56-31,99*-35,43	247,00-286,00*-325,00	0,75-1,46*-2,18
CD-150	302,00-370,50*-439,00	27,27-28,53*-29,79	235,00-300,00*-365,00	1,14-1,36*-1,58
Branqueador (Básico)	232,00-237,50*-243,00	27,92-28,15*-28,38	188,00-231,00*-274,00	0,40-0,48*-0,57
Básico	160,00-231,00*-302,00	24,41-28,69*-32,97	135,00-214,00*-293,00	0,36-2,30*-4,24
Melhorador	287,00 ¹	30,10 ¹	236,00-245,00*-254,00	0,68-0,83*-0,98

*valores médios

¹ apresentou apenas uma amostra

Para a construção dos modelos de calibração do grão de trigo por NIR, utilizaram-se as análises de referência de Defeitos e Triguilhos (DT), Impurezas, Umidade e Peso Hectolitro (PH), cujos maiores, médios e menores, valores encontram-se descritos na Tabela 13.

Tabela 13: Faixa de valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de grão de trigo de diferentes variedades.

Tipo de trigo (variedade)	DT (%)	Impurezas (%)	Umidade (%)	PH (kg/100L)
Misto	0,20-2,45*-4,70	0,06-0,48*-0,90	12,00-12,65*-13,30	74,55-78,82*-83,10
CD-150	1,40-1,70*-2,00	0,50-0,75*-1,00	12,10-12,95*-13,80	79,90-81,50*-83,10
Branqueador (Básico)	1,30-1,45*-1,60	0,30-0,45*-0,60	12,20-12,30*-12,40	75,00-75,90*-76,80
Básico	1,20-4,35*-7,50	0,10-1,45*-2,80	10,9-12,60*-14,30	72,30-75,87*-79,45
Melhorador	0,80-0,45*-0,10	0,10-0,30*-0,50	11,80-12,10*-12,40	78,15 ¹

*valores médios

¹ apresentou apenas uma amostra

5.2 PRÉ-TRATAMENTO E PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS

Como pré-tratamentos e processamento nos espectros de MIR e NIR foram utilizados: centralização dos dados na média (*Mean Center-MC*), suavização (*Smoothing*), correção da linha de base, transformação padrão de variação (*Standart Normal Variete-SNV*), Normalização (*normalize*), correção do espalhamento multiplicativo (*Multiply Signal Correction-MSC*), *Straight Line Subtraction*, primeira (janela com 21 pontos, polinômio 2º grau, 1ª deriv.) e segunda (janela com 21 pontos, polinômio 2º grau, 2ª deriv.) derivadas. Foi escolhido o melhor modelo para cada pré-tratamento e pré-processamento (NESPECA, 2007; SANTOS, 2007).

A validação cruzada (*cross validation-CV*) foi aplicada em todos os modelos para determinar o número ideal de variáveis latentes (VL) que melhor modelassem os dados espectrais. A seleção do melhor número de variáveis latentes foi realizada por meio dos vetores *loading*, é comumente determinado pela CV para evitar

sobreajuste na construção dos modelos, sendo encontrado um número ótimo de variáveis latentes, de 5 a 10, foi escolhido para cada modelo. Foram ainda utilizados dois tipos de validações, a validação interna e a validação externa. Na primeira, uma amostra (n) é retirada do processo de calibração ($n-1$) de cada vez, sendo posteriormente, prevista pelo modelo gerado. Na validação externa, um conjunto de amostras é separado para o processo de calibração ($2/3$ do conjunto amostral) e o restante do conjunto amostral ($1/3$) é previsto pelo modelo gerado (FERREIRA, 2013; PANERO, 2007). As amostras da validação externa foram selecionadas de maneira aleatória, para que representasse de forma mais homogênea o conjunto de dados.

5.3 SELEÇÃO DAS MELHORES FAIXAS ESPECTRAIS

Para aumentar a sensibilidade de predição dos modelos foram excluídas as faixas espectrais onde não houve variação dos dados, regiões com muito ruído e regiões onde não houve absorção pelos componentes da amostra. Esse processo foi realizado através da técnica de ACP a partir dos gráficos de *loading* e de resíduos espectrais. A Figura 9 evidencia as faixas espectrais retiradas (faixas amarelas) do conjunto de dados espectrais das amostras de grão de trigo utilizadas para desenvolver o modelo de previsão de defeitos e triguilhos.

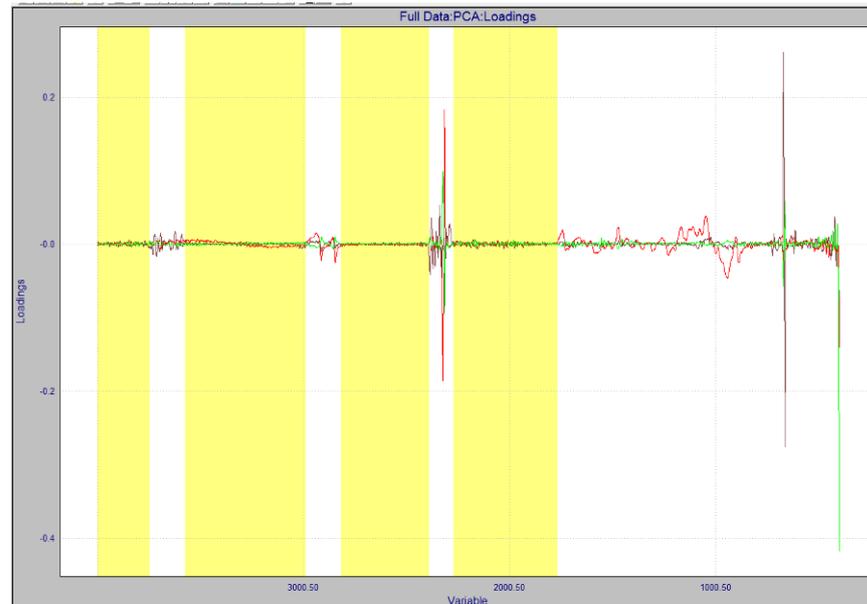


Figura 10: Gráfico de loading para o conjunto de dados espectrais de grão de trigo para o desenvolvimento do modelo de calibração de defeitos e trigulhos por MIR, onde as regiões amarelas correspondem as faixas espectrais retiradas do conjunto de dados espectrais.

As faixas excluídas (MIR) e as faixas escolhidas (NIR) para melhorar os modelos encontram-se discriminadas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14: Faixas espectrais excluídas em cada modelo de calibração desenvolvido para os dados espectrais de MIR.

Amostra	Parâmetro	Faixas Espectrais Excluídas (cm ⁻¹)	
		MIR-UATR	MIR-DRIFTS
Grão	DT	4000,00-3747,50/ 3575,50-2990,50/ 2818,5-2391,00/ 2272,00-1769,00	Não Aplicado
Grão	Impurezas	4000,00-3596,00/ 2830,50-2384,00/ 2291,00-1741,50/ 883,50-675,50	Não Aplicado
Grão	Umidade	4000,00-3744,00/ 2838,50-2388,50/ 2279,00-1739,50	Não Aplicado
Grão	PH	4000,00-3747,50/ 3562,50-2394,50/ 2294,00-732,00	Não Aplicado
Farinha	FN	-	-
Farinha	GU	3503,50-3003,50/ 2874,50-2398,00	-

Farinha	W	4000,00-3589,50/ 2822,00-2384,50/ 1910,00-759,00	-
Farinha	P/L	4000,00-3590,00/ 2825,00-2615,50/ 1884,00-1765,00	4000,00-3862,50/ 3572,50- 2391,00/ 2282,00-1785,50/ 1446,00-1186,50

Tabela 15: Faixas espectrais escolhidas em cada modelo de calibração desenvolvido para os dados espectrais de NIR.

Amostra	Parâmetro	Faixas Espectrais Excluídas (cm ⁻¹)
Grão	DT	911,7-6094,5
Grão	Impurezas	9411,7-7498,5/ 6109,9-5446,4/4613,3- 4243
Grão	Umidade	9411,7-7498,5
Grão	PH	9411,7-7498,5
Farinha	FN	5461,9-4597,9
Farinha	GU	9411,7-5446,4/ 4613,3-4428,1
Farinha	W	4428,1-4243
Farinha	P/L	6109,9-5770,5/ 4428,1-4243

5.4 MODELOS DE CALIBRAÇÃO DA FARINHA DE TRIGO POR MIR E NIR

Para o desenvolvimento dos modelos multivariados, os dados espectrais foram associados aos valores de referência através de uma matriz. Cada linha da matriz representa uma amostra e, as colunas representam as absorvâncias para cada uma das amostras lidas em todos os números de onda (FERREIRA, 2013).

A partir das técnicas de MIR (UATR e DRIFTS) e NIR foi possível desenvolver modelos de calibração para quantificação do teor *Falling Number* (FN), Glúten Úmido (GU), Alveografia (W) e P/L para a farinha de trigo, apresentados na Tabela 16 e 17 e respectivamente.

Para o desenvolvimento dos modelos de calibração para as amostras de farinha de trigo, foram removidas as amostras estranhas (*outliers*) com o intuito de aumentar a sensibilidade. Sendo que para o modelo de FN foram removidos 11 *outliers*, para o modelo de GU, 7. Para o modelo de W, 4. E para o modelo de P/L foram retirados 14 *outliers*.

Tabela 16: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de farinha de trigo com a técnica espectroscópica de MIR com acessório de UATR e DRIFTS.

	FN (%)		GU (%)		W (10 ⁻⁴ J)		P/L	
	MIR	MIR	MIR	MIR	MIR	MIR	MIR	MIR
	UATR	DRIFTS	UATR	DRIFTS	UATR	DRIFTS	UATR	DRIFTS
R² (CAL)	0,9941	0,9913	0,9995	0,9747	0,9907	0,9957	0,9929	0,9943
R² (VAL)	0,8164	0,1350	0,9350	0,7798	0,7647	0,8210	0,7950	0,8256
RMSEC	5,95	9,42	0,084	0,57	6,21	4,11	0,0450	0,05
RMSECV	27,49	86,92	0,085	1,47	25,82	21,98	0,2115	0,25
VL	10	10	10	10	10	10	10	10
Tipo de Validação	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna
Pré-tratamento	MC + SNV	MC + 2 ^a Derivada	MC + 2 ^a Derivada	MC + Smooth	MC + SNV	MC + SNV	MC + MSC	MC + MSC

R² – coeficiente de correlação, CAL- calibração e VAL- validação, RMSEC e RMSECV – raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração e de validação cruzada, VL – variáveis latentes, MC – dados centrados na média, SNV – transformação padrão de variação, SMOOTH – suavização, MSC – correção do espalhamento multiplicativo.

Tabela 17: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de farinha de trigo com a técnica espectroscópica de NIR.

	FN (%)	GU (%)	W (10 ⁻⁴ J)	P/L
	NIR	NIR	NIR	NIR
R² (CAL)	0,8946	0,9089	0,7297	0,7409
R² (VAL)	0,7814	0,7099	0,6142	0,4945
RMSEC	23,6	0,98	25,7	0,26
RMSECV/ RMSEP*	31,5	1,63	29,7	0,34
VL	8	9	5	9
Tipo de Validação	Interna	Interna	Externa	Interna

Pré-tratamento	MC + 1ª Derivada	MC + 1ª Derivada + MSC	MC + <i>Straight Line</i> <i>Subtraction</i>	MC + <i>Straight Line</i> <i>subtraction</i>
-----------------------	------------------	---------------------------	---	---

R² – coeficiente de correlação, CAL- calibração e VAL- validação, RMSEC, RMSEP, RMSECV – raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração, de previsão e de validação cruzada, VL – variáveis latentes, MC – dados centrados na média, MSC – correção do espalhamento multiplicativo.

*Para validação externa em W.

Para a quantificação do teor de FN o melhor modelo dentre os realizados foi o modelo gerado a partir dos dados espectroscópicos de MIR com acessório de UATR. Este modelo apresentou coeficiente de correlação de calibração de 0,9941 e de validação de 0,8164; apresentando adequados coeficientes para modelos lineares. Porém o modelo apresentou valores altos de erros médios de calibração e validação (5,94 e 27,49, respectivamente), o que caracteriza modelos com baixo percentual de predição.

O modelo gerado a partir dos dados espectroscópicos de MIR com acessório de UATR também foi o melhor modelo para a previsão do teor de glúten úmido. Ele apresentou o maior valor de R² para calibração e validação (0,9995 e 0,9350) e os menores valores de erros médios de calibração e validação (0,084 e 0,085). No entanto, os outros dois modelos gerados também atendem satisfatoriamente os critérios de avaliação dos modelos de regressão. Sendo assim, qualquer um dos modelos gerados, irá prever valores próximos dos reais para o teor de glúten úmido em farinha de trigo.

Os modelos de regressão para quantificação dos teores de alveografia também não foram satisfatórios. Mesmo o melhor modelo de regressão gerado, a partir dos dados espectroscópicos de MIR com acessório de DRIFTS, tendo bons valores de coeficientes de correlação de calibração e validação (0,9957 e 0,8210), teve valores altos de erros médios de calibração e validação (4,11 e 21,98). Não sendo adequado para a previsão do teor de alveografia em amostras desconhecidas.

Para a relação P/L o melhor modelo gerado foi a partir dos dados espectroscópicos de MIR, com acessório de DRIFTS. Obtendo-se valores de coeficiente de correlação de calibração, 0,9943 e validação, 0,8256 bem como, dos erros médios de calibração, 0,05 e validação, 0,25. O modelo gerado pelos dados espectroscópicos de MIR com acessório de UATR também apresentou bons parâmetros de modelagem, podendo ser utilizado também na predição da relação

P/L. Porém o modelo gerado por NIR, mesmo tendo bons valores de coeficiente de correlação de calibração e erros médios de calibração e validação, não teve bom coeficiente de correlação de validação (0,4945) o que pode influenciar significativamente na previsão da relação P/L de amostras desconhecidas. Podendo ser acrescentados outros tipos de pré-processamentos capazes de tornar o modelo mais eficiente.

De maneira geral, os melhores modelos para as análises de referência da farinha de trigo foram obtidos pela técnica de MIR, evidenciado por Ferrão (FERRÃO, 200), onde os modelos de MIR foram preferenciais aos modelos de NIR para análise do teor de cinzas e proteínas em amostras de farinha de trigo.

Os gráficos de regressão (Figuras 10, 11 e 12) evidenciam a relação entre os valores preditos e os valores reais para o teor de FN (A), GU (B), W (C) e P/L (D) na farinha de trigo para o conjunto de dados espectroscópicos.

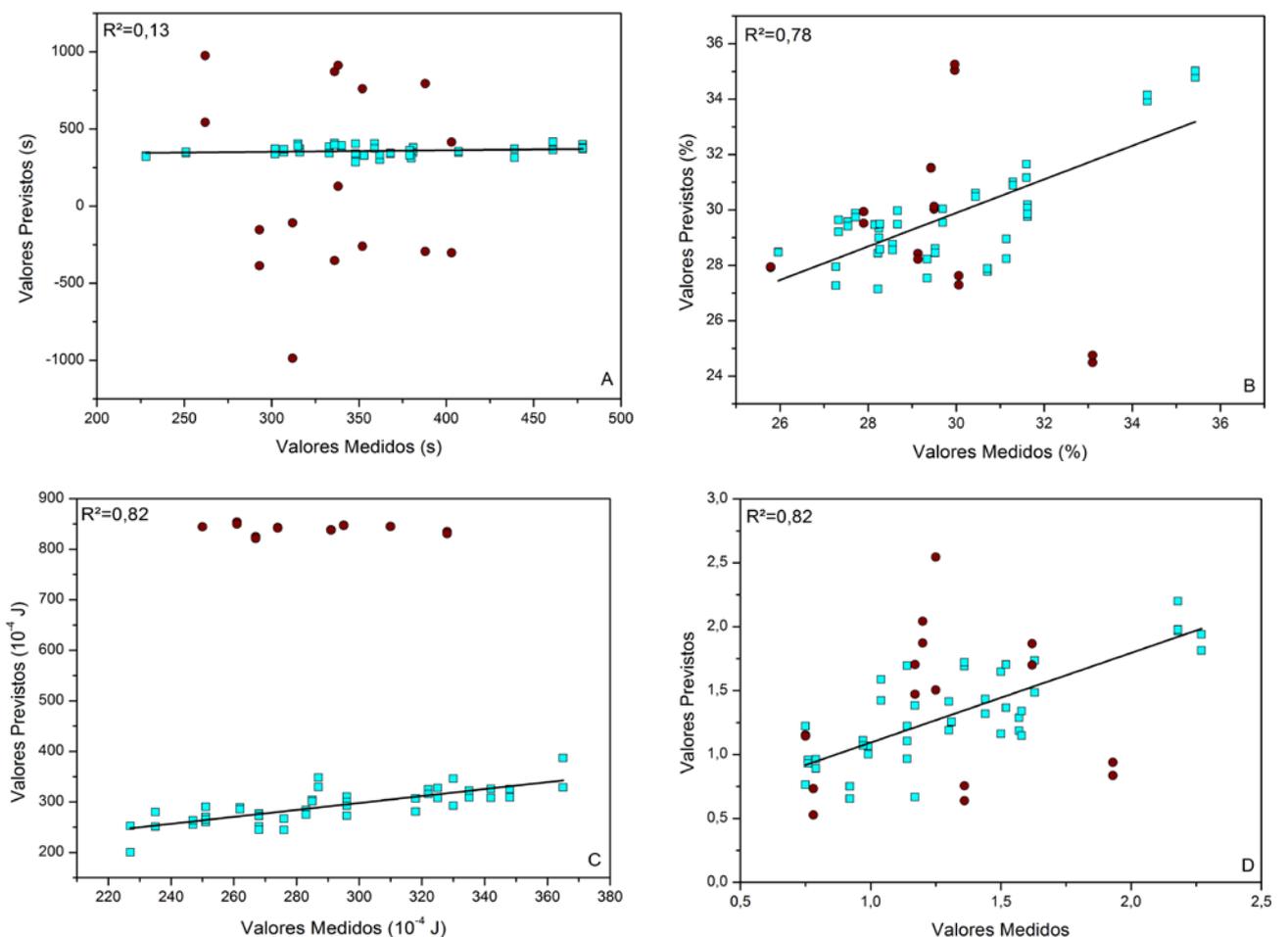


Figura 11: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR-DRIFTS para os teores de FN (A), GU (B), W (C) e P/L (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.

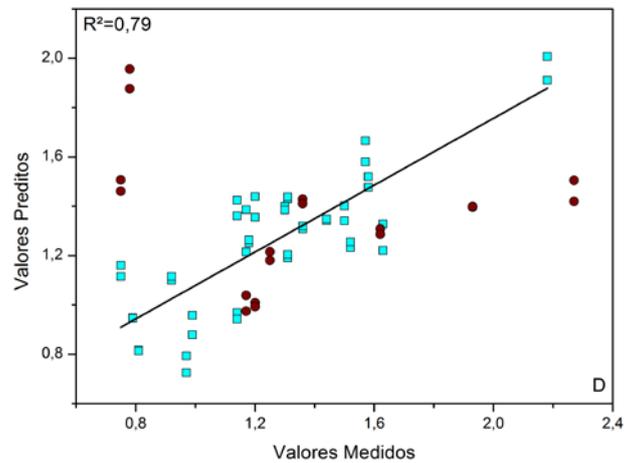
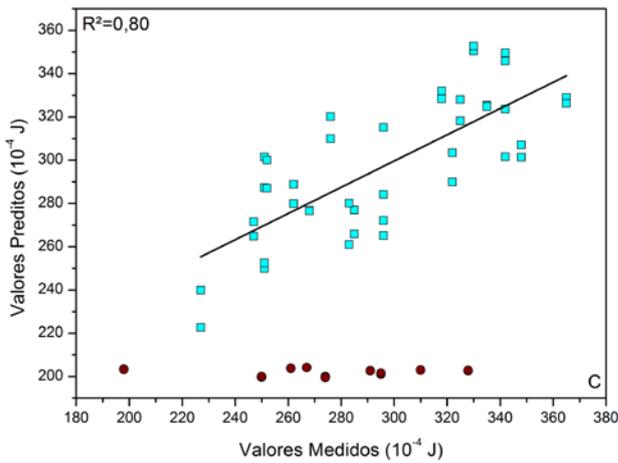
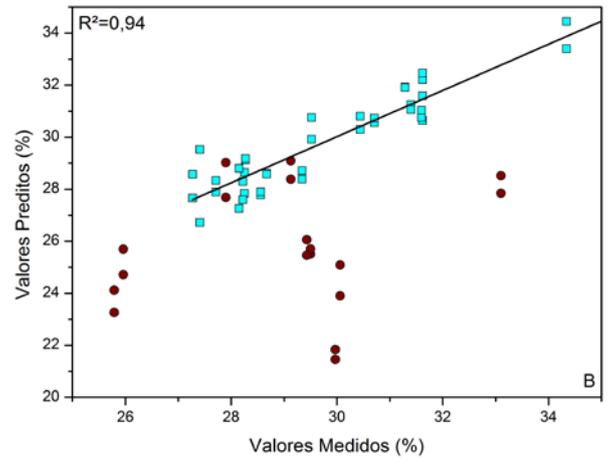
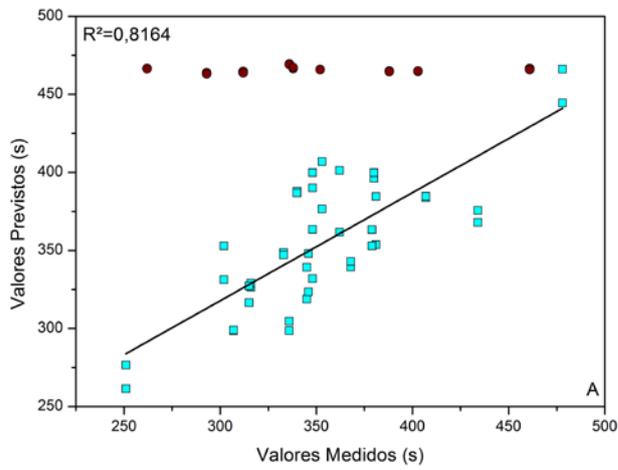
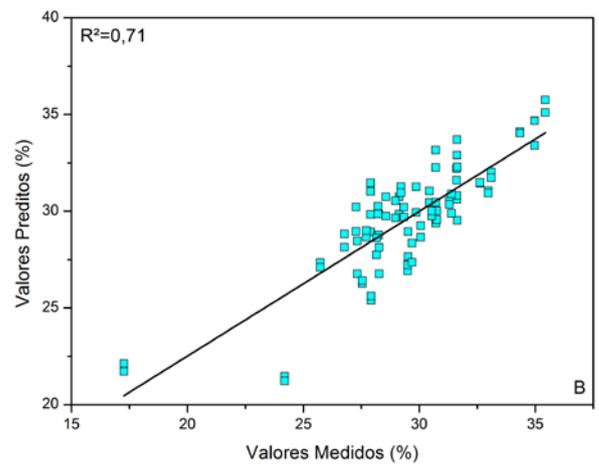
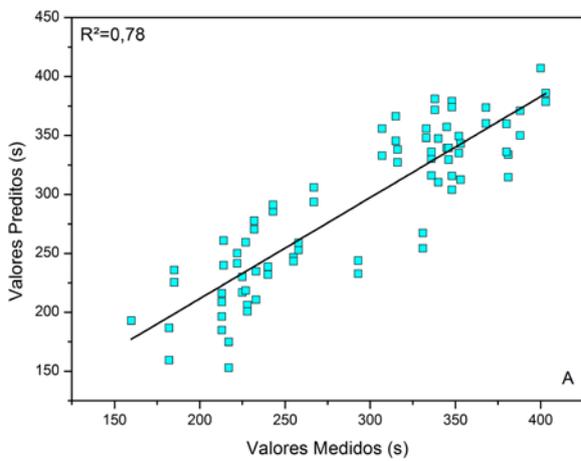


Figura 12: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR-UATR para os teores de falling number (A), glúten úmido (B), W (C) e P/L (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.



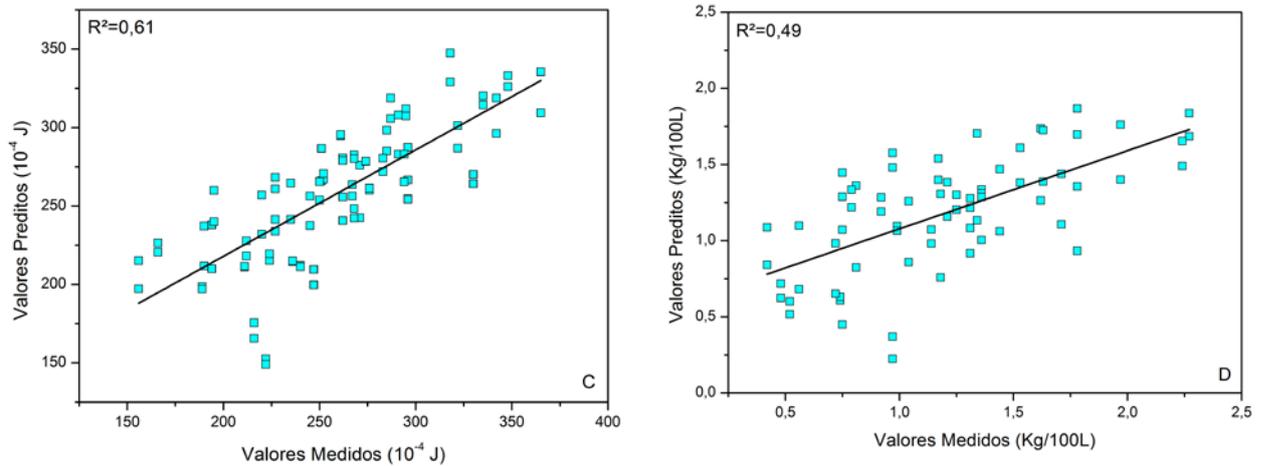


Figura 13: Gráfico de calibração modelos obtidos por NIR para os teores de falling number (A), glúten úmido (B), W (C) e P/L (D). (■) valores de calibração.

A partir dos gráficos de regressão, pode-se observar que nos modelos de quantificação de GU e P/L os valores preditos e reais, de calibração e validação encontram-se próximos da curva de calibração, salvo algumas amostras que se encontram distantes da curva. O que não é evidenciado nos gráficos de FN e W, onde as amostras de validação estão completamente fora da curva de calibração. Fato esse, que corrobora os altos valores de RMSEC, RMSEV e RMSEP.

Esse comportamento pode ser explicado em virtude do conjunto amostral de referência. A análise de FN e W representam a interação molecular da farinha com outros componentes. Na medida de FN, há a relação entre as enzimas, alfa e beta amilases com o amido presente na amostra, ocorrendo sua degradação e geração de uma suspensão geleificada. Na W, ocorre um teste de panificação, ou seja, a fermentação de uma massa feita de farinha e solução salina (2,5%) para posterior medida do trabalho mecânico realizado para total expansão da massa (UFRGS, 2015; EMBRAPA, 2009). Sendo assim, as técnicas espectroscópicas não conseguiram representar a mudança na estrutura química realizada pela interação dos componentes das análises de referência. Justificando os erros médios de calibração e validação, inferindo diretamente na predição das variáveis de FN e W.

Para melhorar os modelos de calibração, para ambas as técnicas, poderiam ser efetuadas coletas de dados de um número maior de amostras de farinha de trigo. Onde um conjunto amostral maior geraria modelos mais robustos que pudessem perceber a interação molecular que ocorre nas análises de referência. Ou mesmo, realizar as leituras com um preparo prévio da amostra. No caso da W,

preparar a massa de farinha e solução salina e aguardar o tempo de fermentação, o que liberará dióxido de carbono (CO_2) e influenciará tanto na estrutura, quanto no número de átomos da molécula. No caso do FN, realizar a suspensão geleificada, promovendo a quebra do amido e conseqüentemente a modificação da estrutura molecular. De modo que, com amostras mais semelhantes com a estrutura molecular das análises de referências, o modelo de FN e W se tornasse mais eficiente com um número menor de amostras lidas.

Mesmo não obtendo bons modelos de calibração para a W, o modelo de P/L obteve bons parâmetros de avaliação, o que gera uma contradição em virtude das análises ocorrerem simultaneamente. O P é representado pelas gluteninas, que conferem a característica de elasticidade a massa. O L é representado pela gliadina, responsável pela característica de extensibilidade da massa. Essas proteínas insolúveis não são alteradas com o processo de fermentação ocorrido no teste de alveografia. De modo que, as técnicas de infravermelho, conseguiram gerar modelos eficientes a partir das amostras in natura. Isso torna o modelo interessante para o caso de faltar na empresa um alveógrafo, sendo possível determinar o tipo de farinha, mesmo sem ter o parâmetro de W.

5.5 MODELOS DE CALIBRAÇÃO DO GRÃO DE TRIGO POR MIR E NIR

Através das técnicas de MIR e NIR desenvolveram-se também os modelos de calibração para quantificação do teor de defeitos e triguilhos (DT), impurezas, umidade e peso hectolitro (PH) para o grão de trigo, apresentados na Tabela 18. Porém nesse trabalho, serão discutidos somente os dois melhores modelos gerados, que foram modelos para os teores de umidade e PH.

Para o desenvolvimento dos modelos de calibração para as amostras de grão de trigo também foram removidas as amostras estranhas (*outliers*). Sendo que para o modelo de DT foi removido 1 *outliers*, para o modelo de Impurezas, 12. Para o modelo de Umidade e PH, 2 *outliers*.

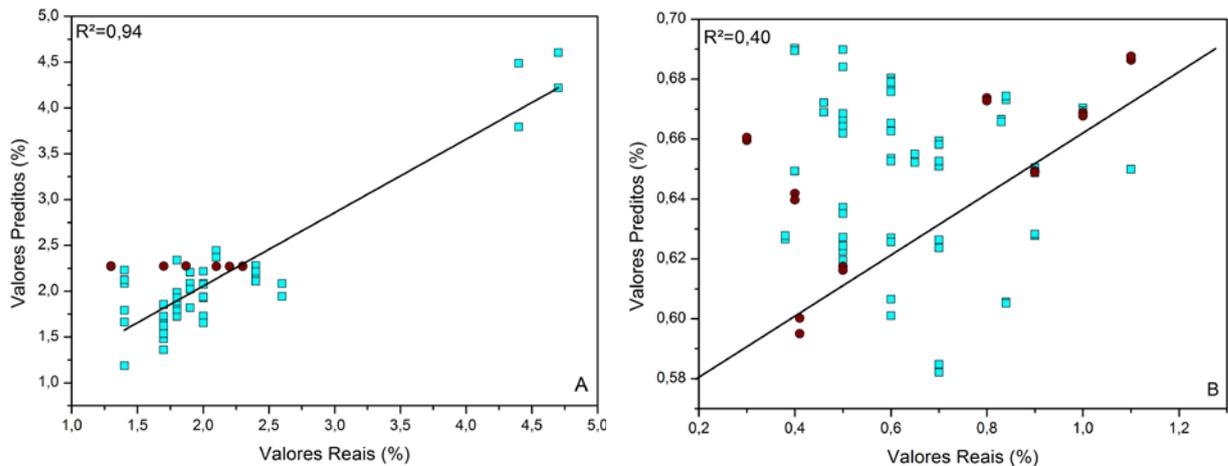
Tabela 18: Resultados da análise multivariada (PLS) dos parâmetros de grão de trigo com técnicas espectroscópicas NIR e MIR.

	DT (%)		Impurezas (%)		Umidade (%)		PH (kg/100L)	
	MIR	NIR	MIR	NIR	MIR	NIR	MIR	NIR
R² (CAL)	0,9916	0,4281	0,9128	0,5756	0,9771	0,8710	0,9717	0,8811
R² (VAL)	0,9432	0,8216	0,4003	0,3686	0,6917	0,7744	0,094	0,7956
RMSEC	0,11	1,17	0,08	0,18	0,12	1,02	0,22	0,955
RMSECV/ RMSEP*	0,26	0,609	0,18	0,21	0,37	1,30	1,13	1,21
VL	8	5	10	5	10	6	10	6
Tipo de Validação	Interna	Externa	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna	Interna
Pré-tratamento	MC + 1 ^a Derivada + SNV	MC + 1 ^a Derivada	MC + Subtract	MC + SNV	MC + MSC	MC + 2 ^a Derivada	2 ^a Derivada	MC+ 2 ^a Derivada

R² – coeficiente de correlação, CAL- calibração e VAL- validação, RMSEC, RMSEP, RMSECV – raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração, de previsão e de validação cruzada, VL – variáveis latentes, MC – dados centrados na média, MSC – correção do espalhamento multiplicativo, SNV – transformação padrão de variação.

*Para validação externa em W.

Os gráficos de regressão (Figuras 13 e 14) evidenciam a relação entre os valores preditos e os valores reais para o teor de DT (A), impurezas (B), umidade (C) e PH (D) do grão de trigo para o conjunto de dados espectroscópicos.



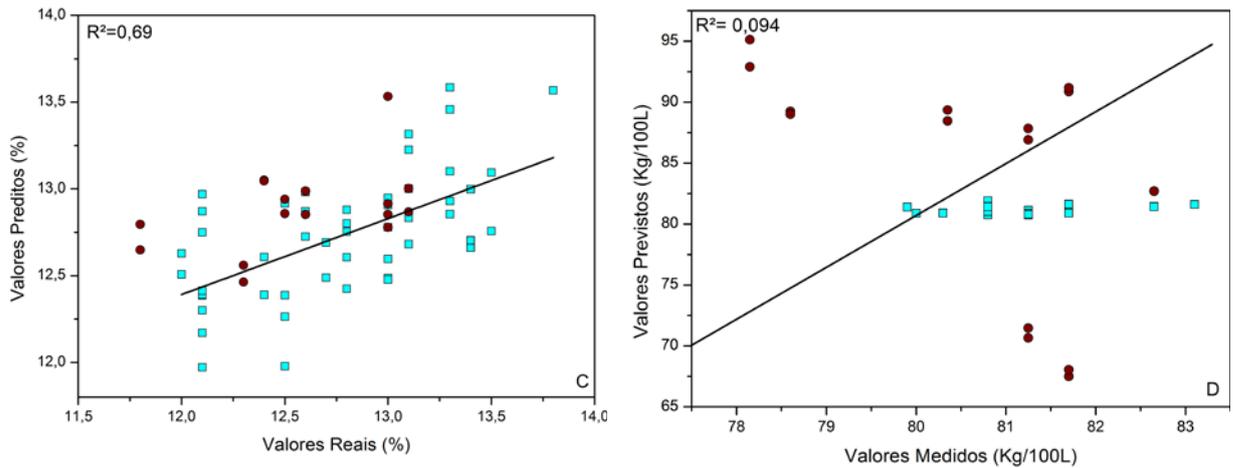


Figura 14: Relação entre os valores reais e os valores preditos pelos modelos obtidos por MIR para os teores de DT (A), impurezas (B), umidade (C) e PH (D). (●) valores de predição, (■) valores de calibração.

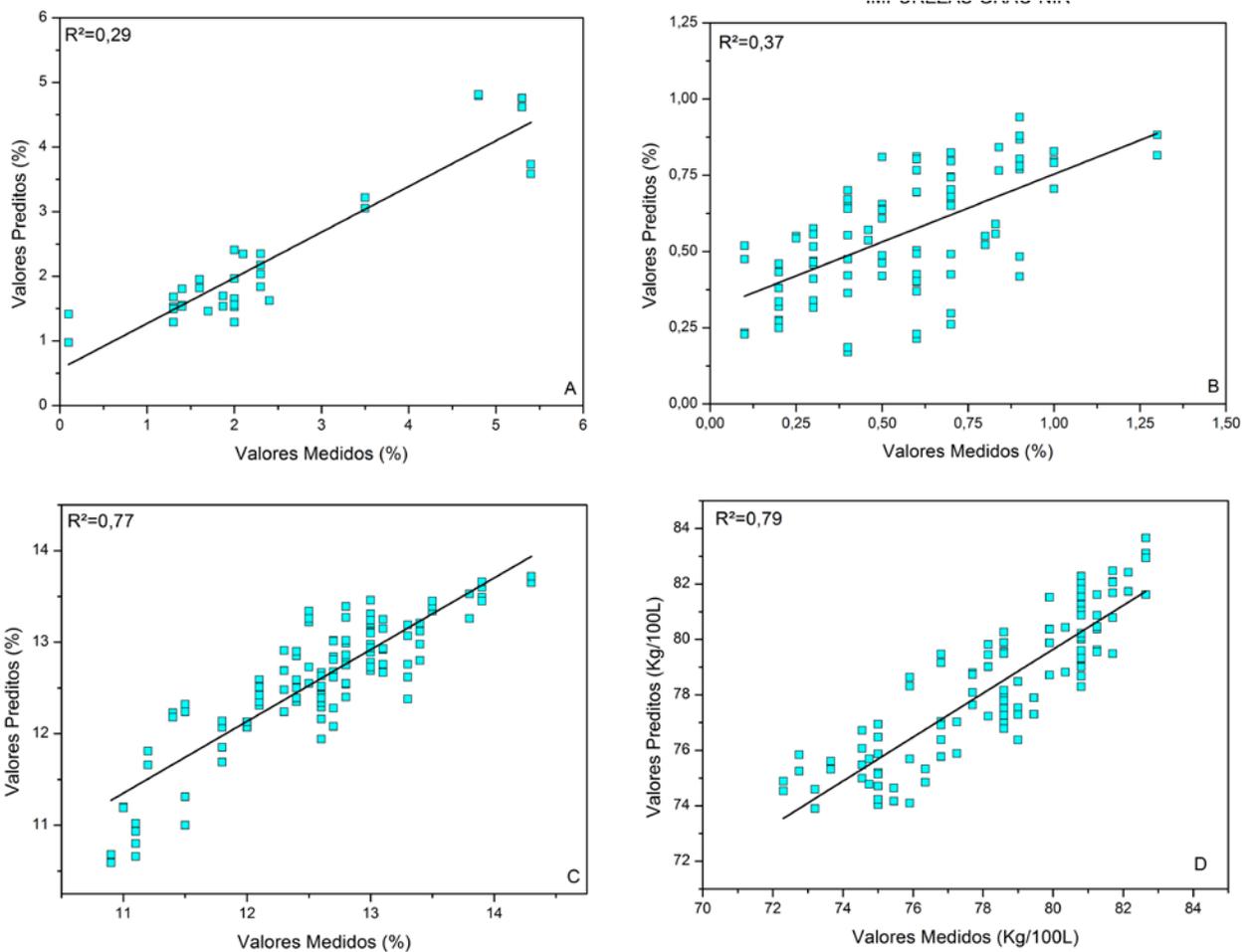


Figura 15: Gráficos de calibração dos modelos obtidos por NIR para os teores de defeitos e trigulhos (A), impurezas (B), umidade (C) e PH (D). (■) valores de calibração.

As análises de DT e Impurezas estão associadas ao percentual de matérias estranhas presentes no conjunto de amostras de grão de trigo (EMBRAPA, 2009). Para que o modelo seja capaz de prever o teor de DT e Impurezas em uma amostra de grãos de trigo é preciso conter essa informação em seu modelo. O modelo de DT que melhor explicou o conjunto de dados foi com base nos dados de MIR. Obtendo valores de coeficiente de correlação de calibração de 0,9916 e validação de 0,9432 e erros médios de calibração de 0,11 e validação de 0,26. Porém o modelo foi gerado a partir de um grão de trigo, que não consegue representar um conjunto amostral que contenha defeitos e impurezas. O modelo gerado por NIR, apesar de apresentar bons critérios de calibração e mesmo de erros médios, apresentou um valor baixo de coeficiente de correlação de validação. Não sendo, portanto, eficiente para a predição de amostras desconhecidas. Já o modelo de Impurezas não foi satisfatório com nenhum dos conjuntos de dados espectroscópicos, apresentando baixos valores de coeficiente de validação.

Porém, os modelos de NIR podem ser ajustados de modo a aumentar o R^2 de validação. Isso porque, ao realizar as análises espectroscópicas de NIR, foi retirado o maior número possível de matérias estranhas das amostras, para aumentar o número de grãos sadios na amostra. O que influenciou significativamente na elaboração dos modelos de calibração de DT e Impurezas.

Sendo assim, poderiam ser realizadas mais leituras capazes de representar um maior número de matérias estranhas aumentando a sensibilidade do método e por consequência o R^2 de validação.

Para a análise do teor de umidade, o melhor modelo gerado foi o de NIR. Apesar de ter coeficiente de correlação de calibração (0,87) menor e erros médios de calibração e validação (1,02 e 1,30 respectivamente) maiores essa modelagem apresentou R^2 de validação maior (0,77), bem como, o número de variáveis latentes usadas para desenvolvimento do modelo foram menores do que pela técnica de MIR. Além disso, os valores reais e de predição da calibração e validação encontram-se menos dispersos na curva de calibração, o que não ocorre na curva de calibração do modelo gerado pela técnica de MIR. Sendo assim, o modelo de calibração por NIR é eficiente para a predição do teor de umidade em amostras desconhecidas.

Apesar do PH ser a massa de grãos em 100 L (EMBRAPA, 2009), o modelo gerado a partir dos dados espectroscópicos por NIR conseguiu bons critérios de

avaliação. Sendo o R^2 de calibração de 0,8811 e de validação de 0,7956 e os erros médios de calibração e validação de 0,95 e 1,21, partindo de um número baixo de variáveis latentes se comparados ao modelo de MIR. Já o MIR por utilizar apenas um grão, comprometeu o modelo, que mesmo tendo bons critérios de calibração não teve uma validação satisfatória.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou o desenvolvimento de 20 modelos de calibração por PLS a partir das técnicas de MIR e NIR, para a quantificação dos teores de *falling number*, glúten úmido, alveografia e razão P/L para amostras de farinha de trigo bem como, a quantificação dos teores de defeitos e triguilhos, impurezas, umidade e peso hectolitro para amostras de grão de trigo. No entanto, nem todos os modelos obtiveram parâmetros de avaliação satisfatórios, não sendo adequados para a previsão de amostras desconhecidas.

Os modelos gerados para quantificação do teor de FN, pelo modelo MIR-UATR e W, pelo modelo MIR-DRIFTS de amostras de farinha, apesar de apresentarem bons coeficientes de correlação, tanto de calibração como de validação, apresentaram RMSEC e RMSEV muito altos. Isso pode ser verificado também, pela distância das amostras de validação sobre a curva de calibração gerada pelos modelos. Evidenciando que a interação molecular gerada pelas análises de referências não foram bem interpretadas pelos modelos. Esses modelos poderiam ser melhorados se fossem realizadas um número maior de leituras espectrais ou ainda, preparando as amostras de forma a representar as transformações químicas sofridas nas análises de referências

O mesmo ocorreu com os modelos gerados para a quantificação dos teores de DT e impurezas das amostras de grão. A retirada das matérias estranhas à amostra durante a aquisição dos espectros comprometeu o desenvolvimento dos modelos de calibração. O melhor modelo gerado para o teor de DT (gerado pelos dados espectroscópicos de MIR) com bons coeficientes de correlação, porém com altos erros de calibração e validação. Já o melhor modelo de impurezas, gerados a partir dos dados espectroscópicos de MIR, não obteve bons parâmetros de avaliação, apresentando baixo coeficiente de correlação associados a altos valores de RMSEC e RMSEV. Esses modelos podem ser melhorados pela nova aquisição dos dados espectrais, onde contenham um teor maior de DT e Impurezas.

Para a análise de GU os três modelos desenvolvidos atenderam satisfatoriamente os critérios de avaliação, podendo, ambos, serem usados para a quantificação do teor de GU em amostras de farinha de trigo. Mesmo assim, o

melhor modelo foi o desenvolvido a partir dos dados espectroscópicos de MIR com acessório de DRIFTS.

Para a relação P/L, também encontrou-se modelos satisfatórios através das técnicas de MIR-UATR e MIR-DRIFTS, sendo o melhor modelo gerado foi a partir dos dados espectroscópicos de MIR, com acessório de DRIFTS. Porém o modelo gerado por NIR apresentou baixo coeficiente correlação de validação. Prejudicando o seu desempenho na previsão de amostras desconhecidas.

Para a análise do teor de umidade e PH em amostras de grão, os melhores modelos foram gerados a partir dos dados espectroscópicos por NIR. Vindo em contrapartida dos demais modelos, que foram melhores pela técnica de MIR. A análise de PH por MIR pode ser sido comprometida pela quantidade de amostra utilizada, que não foi representativa.

Através dos relatos obtidos pode-se perceber que a interação molecular gerada pelas análises de referência, bem como, a forma de aquisição dos espectros, pode influenciar significativamente no desenvolvimento de modelos multivariados de calibração. E ainda, que os modelos gerados por MIR, tanto com acessório de DRIFTS, como de UATR, foram capazes de desenvolver melhores modelos de calibração para amostras de farinha e trigo, e os modelos gerados a partir dos dados espectroscópicos por NIR foram mais eficientes para amostras de grão de trigo.

7 REFERÊNCIAS

ABITRIGO. **O trigo na História.** Disponível em: <<http://www.abitrigo.com.br/index.php?mpg=02.04.00>>. Acesso em: 25 out. 2015.

ADITIVOS & INGREDIENTES. **Farinhas: de trigo, de outros cereais e de outras origens.** n. 57. p. 42–57, Jun/Ago, 2008.

BASTOS, Edna. **Trigo: Da Lavoura Ao Pão.** São Paulo, SP: Icone, 1987.

COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO-CONAB. **Acompanhamento Da Safra Brasileira de Grãos.** v. 2, n. 11, p. 139, 2015.

CORRAR, Luiz J.; PAULO, Edilson; DIAS FILHO, José Maria. **Análise Multivariada:** para os Cursos de Administração, Ciências Contábeis e Economia. São Paulo: Atlas, 2007.

COSTA, M. DAS G. DA et al. **Qualidade tecnológica de grãos e farinhas de trigo nacionais e importados.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, n. 1, p. 220–225, mar. 2008.

CRIAR E PLANTAR. **História do Trigo.** Disponível em: <<http://www.criareplantar.com.br/agricultura/lerTexto.php?categoria=48&id=657>>. Acesso em: 25 out. 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. **Descrição dos métodos usados para avaliar a qualidade de trigo.** Documento nº112. Passo Fundo, RS, dezembro, 2009. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do112_5.htm>. Acesso em: 21 out. 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. **INDICAÇÕES TÉCNICAS DA COMISSÃO SUL-BRASILEIRA DE PESQUISA DE TRIGO – 2004.** 36ª Reunião da Comissão Sul-Brasileira de Pesquisa de Trigo. Passo Fundo, RS, 6 de abr, 2004. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/trigo/rcsbpt04/classi.htm>>. Acesso em: 25 out. 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. **O Trigo**. Documento nº74. Passo Fundo, RS, dezembro, 2006. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do74_2.htm>. Acesso em: 23 out. 2015.

FERRÃO, Marco Flôres. **Aplicações De Técnicas Espectroscópicas De Reflexão No Infravermelho No Controle De Qualidade De Farinha De Trigo**. 2000. 234 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, Campinas, 2000.

FERREIRA, Daniela Souza. **Aplicação De Espectroscopia No Infravermelho E Análise Multivariada Para Previsão De Parâmetros De Qualidade Em Soja E Quinoa**. 2013. 145 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

FERREIRA NETO, Francisco. **Determinação Do Teor De Diclofenaco Sódico Em Comprimidos Por Espectroscopia No Infravermelho Próximo-NIR Com Calibração Multivariada-PLS**. 2012. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2012.

FOLHA, Thais de Oliveira. **Uso Da Espectroscopia No Infravermelho Próximo (NIR) Para A Avaliação De Parâmetros De Qualidade De Farinhas De Mandioca** **Uso Da Espectroscopia No Infravermelho Próximo (NIR) Para A Avaliação De Parâmetros De Qualidade De Farinhas De Mandioca**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco - Departamento de Química Fundamental. Recife, 2014.

FORNASIERI FILHO, Domingos. **Manual da Cultura do Trigo**. Joticabal, SP: FUNESP, 2008.

GUARIENTI, E. M. **Qualidade Industrial de Trigo**. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - CNTP. Passo Fundo - RS, 1993.

HAIR, J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. 6ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009.

HOLLER, F. James ;SKOOG, Douglas A.; CROUCH Stanley R. **Princípios da Análise Instrumental**. Tradução Celio Pasquini; Jarbas José Rodrigues Rowhwedder, et. al. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

MANDARINO, José Marcos Gontijo. **Aspectos Importantes Para a Qualidade do trigo**. 32p. Documentos, n.27. Londrina, PR: EMBRAPA-CNPSo, 1993.

MARQUES, Daniela Ney; ALBUQUERQUE, Patrícia Melchionna. **Produtos Alimentícios Vegetais: Farinha de Trigo**. UFRGS, novembro, 1999. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prcerea/paolei/farinha.html>>. Acesso em: 23 out. 2015.

MÜLLER, Aline Lima Hermes. **Determinação Simultânea De Ácido Clavulânico E Amoxicilina Em Formulações Farmacêuticas Utilizando Técnicas De Reflexão No Infravermelho Médio E Métodos De Regressão Multivariados**. 2009. 146 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2009.

MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIEMNTO. **Trigo**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/trigo>>. Acesso em: 13 set. 2015.

MUNDSTOCK, Cláudio Mario. **Cultivo Dos Cereais De Estação Fria : Trigo, Cevada, Aveia, Centeio, Alpiste E Triticale**. Porto Alegre, RS: NBS, 1983.

NESPECA, Maurílio Gustavo. **Desenvolvimento de modelos quimiométricos associados à espectroscopia no infravermelho para determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel**. 2013. 113 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/97961>>.

PANERO, João dos Santos. **Determinação de Proteína, Óleo e Umidade por Espectroscopia NIR em Grão de Soja do Estado de Roraima**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) - Universidade Federal de Roraima. Boa Vista, RR, 2007.

PARISOTTO, Graciele, Et. al. **Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicadas para a quantificação de cloridrato de metformina em formulações farmacêuticas**. *Orbital*, v. 1(1), p. 38-48, 2009

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ George S.; VYVYAN, James R. **Introdução À Espectroscopia**. Tradução Paulo Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SANTOS, Maria de Fátima da Paixão. **Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa/Portugal, 2007

SCHEUER, P. M. et al. **Trigo: características e utilização na panificação**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 13, n. 2, p. 211–222, 2011.

SILVERSTAIN, Robert M. WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação De Espectrométrica De Compostos Orgânicos**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007.

SISLEG-SISTEMA DE CONSULTA À LEGISLAÇÃO. **Instrução Normativa SARC no 7, de 15 de agosto de 2001. Regulamento técnico de identidade e de qualidade do trigo**. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 21 out. 2015.

SISLEG-SISTEMA DE CONSULTA À LEGISLAÇÃO. **Instrução Normativa no 8, de 2 de junho de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade da farinha de trigo**. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 21 out. 2015.

RAE, Reino Pácala. **O Triticulor e o Mercado**. ABITRIGO. Jul, 2011.

UFRGS. **Avaliação da Qualidade Tecnológica/Industrial da Farinha de Trigo**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/napead/repositorio/objetos/avaliacao-farinha-trigo/2a.php>>. Acesso em: 20 set. 2015.

VICINI, Lorena. *Análise multivariada da teoria à prática*. Santa Maria, RS. UFSM, 2005.