

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ALIMENTOS

CASSIANO LEITE BITTENCOURT
RODRIGO COUTINHO MIGLIORINI
RODRIGO FERNANDES MARTINS DOS SANTOS

ESTUDO DO PERFIL ESPECTROSCÓPICO E FÍSICO-QUÍMICO DA SOJA
CONVENCIONAL E TRANSGÊNICA

PONTA GROSSA

2013

CASSIANO LEITE BITTENCOURT
RODRIGO COUTINHO MIGLIORINI
RODRIGO FERNANDES MARTINS DOS SANTOS

**ESTUDO DO PERFIL ESPECTROSCÓPICO E FÍSICO-QUÍMICO DA SOJA
CONVENCIONAL E TRANSGÊNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como um dos requisitos à obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Rosilene
Aparecida Prestes

PONTA GROSSA

2013



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DO PERFIL ESPECTROSCÓPICO E FÍSICO-QUÍMICO DA SOJA CONVENCIONAL E TRANSGÊNICA

por

**CASSIANO LEITE BITTENCOURT
RODRIGO COUTINHO MIGLIORINI
RODRIGO FERNANDES MARTINS DOS SANTOS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 05 de julho de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo em Alimentos. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Rosilene Aparecida Prestes
Prof.(a) Orientador(a)

Luís Antônio Pinheiro
Membro titular

Silvana Ohse
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso

DEDICATÓRIA

Às nossas famílias, pais, mães, esposas e filhos, pelo amor, compreensão e apoio durante os momentos de dedicação, tornando possível a realização deste trabalho.

À nossa orientadora Dra. Rosilene Aparecida Prestes pelo amor, louvação e instigação ao conhecimento científico, reascendendo em nós a busca pelo saber.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e aos nossos pais, pela oportunidade de viver. E também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná e todos os seus colaboradores pelo incansável trabalho na formação humana e profissional, que nos garantiram excelência em ensino e infraestrutura de qualidade.

A Profa Sabrina Ávila por nos ceder o laboratório de Lácteos I para a análise de cor, juntamente com a aluna Crislaine Vieira Farago.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa, juntamente com a Coordenação de Engenharia de Materiais e ao Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro por cederem seus Laboratórios e Equipamentos. E também, à Profa Silvana Ohse e à Profa Marluce Gonçalves Cortez por nos cederem as amostras de soja.

E em especial, a nossa orientadora, Profa. Dra. Rosilene Aparecida Prestes pela idealização e dedicação na realização deste projeto, pelo auxílio e compreensão diante das dificuldades enfrentadas, que tornaram possível a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Bittencourt Cassiano Leite; Migliorini Rodrigo Coutinho; Santos Rodrigo Fernandes Martins. **Estudo Do Perfil Espectroscópico E Físico-químico Da Soja Convencional E Transgênica**. 2013. Monografia. Departamento de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2013.

A soja (*Glycine max*), leguminosa que com o passar dos anos tornou-se uma das principais culturas para o desenvolvimento socioeconômico do país, sua produção vem se expandindo. A soja convencional tem sido amplamente apontada como agente de prevenção ao câncer, no entanto, as características da soja geneticamente modificada variam de acordo com o gene introduzido, gerando questionamentos a respeito dos efeitos do seu consumo. Com a intenção de evidenciar as diferenças entre as sojas, convencional (B4) cultivar COODETED 206 e transgênicas (A1, B5 e C3) cultivar COODETED 206 RR, foram realizadas análises físico-químicas de atividade de água (A_w), umidade, acidez titulável, cinzas e cor (L^* a^* b^*) e também foram realizadas análises instrumentais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), cujos resultados foram correlacionados com os dados físico-químicos. Os valores das médias das análises físico-químicas e as médias dos espectros de FTIR e NIR foram utilizados para as análises de componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando o programa Pirouette, versão 4.00 (Infometrix). Evidenciando que o FTIR e NIR aliado a quimiometria é uma ferramenta eficaz na caracterização qualitativa e quantitativa dos grãos de soja.

Palavras Chave: *Glycine max*. Análises Físico-Químicas. Espectroscopia. Análise Multivariada.

ABSTRACT

Soybean (*Glycine max*) is a legume which over the years has become a major crop for the socioeconomic development of the country, its production is expanding. The conventional soybeans has been widely implicated as a cancer-preventing agent, however, the characteristics of the genetically modified soybean vary with the gene introduced, raising questions about the effects of its use. With the intention to highlight the differences between soybeans, conventional (B4) and transgenic cultivar COODETED 206 (A1, B5 and C3) grow COODETED 206 RR analyzes were performed physicochemical water activity (A_w), moisture, acidity, gray and color ($L^* a^* b^*$) and instrumental analyzes were also performed as spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and near infrared (NIR), whose results were correlated with the physicochemical data. The average values of physico-chemical analysis and the averages of the FTIR and NIR spectra were used for principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS) using the Pirouette program, version 4.00 (Infometrix). Showing that the FTIR and NIR combined with chemometrics is an effective tool for qualitative and quantitative characterization of the soybeans.

Keywords: Glycine max. Physical and Chemical Analyses. Spectroscopy. Multivariate Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico dos escores (a) e gráfico de pesos (b) da análise por PCA dos dados físico-químicos das amostras de soja convencional e transgênica	23
Figura 2: Comparação dos espectros de FTIR dos grãos de soja convencional e transgênica	25
Figura 3: Gráfico dos escores: (a) Sem exclusão de variáveis e (b) com exclusão de variáveis da análise por PCA dos dados de FTIR das amostras de soja convencional e transgênica	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras de soja Convencionais e Transgênica, e seus respectivos tratamentos.....	14
Tabela 2: Valores médios de A_w , acidez, umidade, cinzas e cor obtidas para as amostras dos grãos de soja analisados e seus respectivos desvios-padrão.....	19
Tabela 3: Correlação dos dados de NIR log com as análises físico-químicas dos grãos de soja	27
Tabela 4: Resultados do modelo de predição para determinação dos parâmetros físico-químicos no infravermelho próximo (NIR).....	27

LISTA DE SIGLAS

Aw – Atividade de água

CIELAB - Comissão Internacional da Iluminação (L* a* b*)

COODETED - Cooperativa Central de Pesquisa Agrícola

EDTA - Ácido Etileno Diamino Tetraacético

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

L* - Luminância ou Luminosidade

a* - Conteúdo de vermelho a verde

b* - Conteúdo de amarelo a azul

Mn - Manganês

NIR - Espectrometria de Infravermelho Próximo

PLS - Regressão por mínimos quadrados parciais

PCA – Análise de componentes principais

PC – Componente principal

RMSEP - Raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão

RMSEV - Validação do erro padrão

RR - Resistente ao roundup®

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	14
2.1 Material.....	14
2.2 Métodos	16
2.2.1 Análises físico-químicas de grãos oleaginosas de soja convencional e transgênicas	16
2.2.2 Análises Instrumentais.....	16
2.2.3 Análise Multivariada	17
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
3.1 Caracterização físico-química e multivariada dos grãos de soja.....	18
3.2 Caracterização por instrumentação dos grãos de soja	24
3.2.1 Espectroscopia de FTIR	24
3.2.1.1 Análise quimiométrica dos dados de FTIR	25
3.2.2 Modelos de regressão.....	26
3.2.2.1 Correlação dos dados de NIR com os dados físico-químicos.....	26
4 CONCLUSÃO.....	29
5 REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

A soja (*Glycine max*), leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos, espalhou-se pela Ásia a cerca de três mil anos e passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos no século XX. O grão chegou ao Brasil com os imigrantes japoneses em 1908, porém, foi introduzida oficialmente no Sul do país em 1914. A partir de então seu desenvolvimento foi evoluindo até se tornar uma das principais culturas para o desenvolvimento socioeconômico do país.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja atrás apenas dos EUA. Na safra 2009/2010, a cultura ocupou uma área de 23,6 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 68,7 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira foi de 2941 kg por hectares. (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2013). O Estado do Paraná é o segundo maior produtor nacional de soja, com 4,7 milhões de hectares, atrás apenas do Mato Grosso, com 7,8 milhões de hectares (Conab, 2013). Essa tendência tende a aumentar se for considerada a aplicação do óleo de soja na produção de biodiesel, devido a sua característica de emitir compostos não agressivos ao ambiente. Comparando as emissões de motores de ciclo diesel utilizando diesel e biodiesel, em geral, o uso do biodiesel emite menos CO (60%) que o óleo diesel, mais NO_x (80%) e aumenta o potencial de formação de ozônio. Além disso, alguns estudos concluem que emissões de benzeno e aldeídos também são maiores quando se utiliza biodiesel. (POLUENTES ATMOSFÉRICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2011).

"Soja transgênica" é um termo genérico utilizado para se referir à soja que contém um ou mais genes transferidos através do processo de transformação genética. As características desta soja variam, de acordo com o gene que foi introduzido.

A despeito dos questionamentos dos efeitos adversos do consumo de soja transgênica, deve-se considerar também que essa aleuro-oleaginosa, na sua forma convencional, tem sido amplamente apontada como agente de prevenção ao câncer (GUTIERREZ *et al.*, 2005; INAGAKI *et al.*, 2005).

Existe uma demanda por métodos analíticos eficientes capazes de garantir altos

níveis de qualidade e segurança na produção de alimentos. As características desejáveis desses métodos são a velocidade, facilidade de manuseio e preparação das amostras. Esses atributos citados são encontrados nos métodos espectroscópicos como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier fornece impressões bioquímicas (*fingerprints*) de amostras de um modo rápido. Também permite a detecção dos componentes de maior importância na caracterização de alimentos, sendo uma metodologia que origina rapidamente uma informação sumária sobre o produto (30s/amostra). Outra vantagem reside no fato do preparo da amostra, geralmente, não requerer a extração com solventes diminuindo assim o tempo de análise e o impacto ambiental (KAROUI *et al.*, 2010). Apesar das vantagens já apresentadas para o FTIR, a interpretação do espectro é mais complexa do que em outras técnicas.

A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo permite a determinação simultânea de diferentes parâmetros (CAMPESTRINI, 2005; CEN, 2007; HE, 2007), além de serem métodos não destrutivos, limpos, sem uso de reagentes agressivos e nem geração de resíduos (HELFER *et al.*, 2006). Para ambas as técnicas apresentadas, torna-se, portanto, imprescindível a utilização de métodos multivariados. Um dos métodos multivariados mais tradicionais é a análise de componentes principais (PCA). Nesta técnica, os dados dimensionais são reduzidos para um sistema de coordenadas de baixa dimensão, a fim de facilitar a tendência de agrupamento ou de visualização (BORSATO *et al.*, 2012).

Com o intuito de prever a concentração de uma espécie química presente em uma amostra complexa e heterogênea, o infravermelho emprega o artifício de correlacionar resultados obtidos em laboratório, por meio de técnicas e métodos de referência, com os espectros obtidos nas regiões NIR através da calibração multivariada, usando o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Devido a grande produção e beneficiamento dos grãos de soja em nível industrial no país, torna-se necessário a constante pesquisa e aperfeiçoamento no controle de qualidade da soja e seus derivados, nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi

correlacionar os dados físico-químicos obtidos através de análises convencionais, com os dados espectroscópicos (FTIR e NIR) em quatro tipos de amostras de soja, sendo uma convencional e três transgênicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As amostras de soja foram cedidas pelo curso de Agronomia da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), correspondendo à soja convencional (B4) cultivar COODETEC 206 e transgênica (A1, B5 e C3) cultivar COODETED 206 RR. Na Tabela 1 estão descritos os tratamentos aos quais a cultura foi submetida.

Tabela 1. Amostras de soja Convencionais e Transgênica, e seus respectivos tratamentos:

A1 – SOJA TRANSGÊNICA	B4 – SOJA CONVENCIONAL	B5 – SOJA TRANSGÊNICA	C3 – SOJA TRANSGÊNICA
A1 - SULFATO V8 + V12	B4 - Mn -EDTA 200	B5 - Mn-EDTA 200	C3 - FOSFITO V8 + V12
A 1- SULFATO V8	B4 - Mn-EDTA 400	B5 - Mn-EDTA 400	C3 - FOSFITO V8
A 1- SULFATO V12	B4 - Mn-EDTA 600	B5 - Mn-EDTA 600	C3 - FOSFITO V12
A 1 - NITRATO V8 + V12	B4 - SULFATO 200	B5 - SULFATO 200	C3 - EDTA V8 + V12
A 1 - NITRATO V8	B4 - SULFATO 400	B5 - SULFATO 400	C3 - Mn-EDTA V8
A 1 - NITRATO V12	B4 - SULFATO 600	B5 - SULFATO 600	C3 - Mn-EDTA V12
A 1 – TESTEMUNHA	B4 - CLORETO 200	B5 - CLORETO 200	C3 – TESTEMUNHA
	B4 - CLORETO 400	B5 - CLORETO 400	
	B4 - CLORETO 600	B5 - CLORETO 600	
	B4 – TESTEMUNHA	B5 – TESTEMUNHA	

Os experimentos foram realizados a campo, no ano agrícola 2011/2012, na Fazenda Escola Capão da Onça (Fescon), da UEPG, em área cultivada sob plantio direto há pelo menos dez anos. A região possui precipitação média anual de 1.571,9 mm e o clima da região é do tipo Cfb, conforme a classificação de Köppen (Subtropical Úmido Mesotérmico) (IAPAR, 2012).

A soja, cv. COODETED 206 RR, foi semeada em 5 de dezembro, com equipamento tratorizado. O espaçamento utilizado foi de 0,40 m entre linhas em

ambos locais e densidade de 12 sementes viáveis por metro linear, correspondendo a uma população de 266.000 plantas ha^{-1} . A adubação de base na semeadura foi realizada com a aplicação de 230 kg ha^{-1} da formulação 00-20-20. As sementes de soja foram inoculadas com Ajibacter, na dose de 100 mL para 50 kg de semente. O tratamento de sementes, bem como os tratamentos fitossanitários, foram realizados de acordo com as recomendações e necessidades da cultura.

O delineamento experimental utilizado nas glebas A1 e C3 foi de blocos casualizados, em esquema fatorial $2 \times 3 + 1$, com quatro repetições. As parcelas constaram de 4 m de largura e 4 m de comprimento, com área útil de 3,2 m^2 , correspondendo a quatro linhas centrais com 2 m de comprimento. Foram avaliadas duas fontes de manganês (Mn), sulfato e nitrato (gleba A1), e fosfito e Mn-EDTA (gleba C3), aplicadas via foliar nas seguintes condições: em V8 (150 g ha^{-1}) e V12 (150 g ha^{-1}), em V8 (300 g ha^{-1}) e em V12 (300 g ha^{-1}). A dose 300 g ha^{-1} de Mn foi selecionada em função da resposta relatada na literatura. Em cada experimento foi adicionado aos tratamentos uma testemunha sem aplicação de Mn.

O delineamento experimental utilizado nas glebas B4 e B5 foi de blocos casualizados, em esquema fatorial $3 \times 3 + 1$, com quatro repetições. As parcelas constaram de 4 m de largura e 4 m de comprimento, com área útil de 3,2 m^2 , correspondendo a quatro linhas centrais com 2 m de comprimento. Foram avaliadas três fontes de manganês (Mn), Mn-EDTA, sulfato e nitrato de manganês, aplicadas via foliar nas seguintes doses: 200, 400 e 600 g ha^{-1} em V8. Em cada experimento foi adicionado aos tratamentos uma testemunha sem aplicação de Mn.

As fontes de manganês utilizadas eram puras por análise (P.A.), apresentando as seguintes características: sulfato com 10% (136 g L^{-1}) de Mn na sua formulação e densidade 1,36 g mL^{-1} ; nitrato com 14% (210 g L^{-1}) de Mn na sua formulação e densidade 1,5 g mL^{-1} ; fosfito com 7% (100,8 g L^{-1}) de Mn na sua formulação e densidade 1,44 g mL^{-1} e Mn-EDTA com 10% (135 g L^{-1}) de Mn na sua formulação e densidade de 1,35 g mL^{-1} . Com base nestes dados, foram calculados as quantidades de cada fonte a ser aplicada para se alcançar as doses de 150 e 300 g ha^{-1} de Mn.

As plantas daninhas presentes foram controladas por meio de duas aplicações de glyphosate, na dose de 2 L ha^{-1} de produto comercial (720 g e.a. ha^{-1}) em volume de

calda de 200 L ha⁻¹, aos 23 e 50 DAS (soja nos estádios V4 e V7, respectivamente). Em todas as aplicações foi utilizado pulverizador costal, à pressão constante, mantida por CO₂ comprimido a 2,3 bar, munido de barra com seis bicos de jato plano (leque) AXI 11003, espaçados 0,5 m, com consumo de calda equivalente a 200 L ha⁻¹.

2.2 Métodos

2.2.1 Análises físico-químicas dos grãos de soja convencional e transgênico

Foram realizadas análises físico-químicas em triplicatas, em quatro conjuntos de amostras de soja convencional e transgênica para o teor de umidade, atividade de água, cor, cinzas e acidez titulável. As análises de teor de umidade (%), atividade de água (Aw) e cor utilizou-se o grão inteiro. Porém, para as análises de cinzas (%) e acidez titulável (%) o grão foi moído. A metodologia utilizada foi do Instituto Adolfo Lutz (2008). Para as análises de Aw utilizou o equipamento AQUA Lab 4, segundo metodologia descrita pelo manual do fabricante (AQUALAB,1997). A cor foi analisada por três diferentes parâmetros, em diagrama tridimensional, conforme SHEWFELT; THAI; DAVIS (1988), em Colorímetro Chroma Minolta Meter CR 410, de acordo com a escala L* a* b* ou CIELAB. A comparação das médias das análises físico-químicas foi feita pelo teste Tukey (nível de significância $p \leq 0,05$).

2.2.2 Análises Instrumentais

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras moídas e liofilizadas foram analisadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Spectrum 4700, com resolução de 2 cm⁻¹, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e 64 varreduras. Os espectros foram realizados com amostras preparadas na forma de pastilhas com KBr, na concentração de 2,5 % e também foi preparada pastilha com 100% de KBr para o espectro de referência (background). Os espectros

foram interpretados com relação às bandas de absorção dos principais grupos funcionais, dando-se destaque para as diferenças obtidas entre as variedades de soja estudadas.

Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)

As análises espectroscópicas das amostras moídas foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho próximo, marca FEMTO (modelo NIR 900 PLS). Os espectros foram registrados na região espectral de 1100 a 2500 nm, no modo reflectância, sendo os sinais expressos em $\log(1/R)$, com resolução de 2nm.

2.2.3 Análise multivariada

Utilizou-se o programa Pirouette, versão 4.00 (Infometrix) para as análises quimiométricas. Os valores das médias das análises físico-químicas e as médias dos espectros de FTIR dos quatro conjuntos de grãos de soja (convencional e transgênico) de cada amostra foram utilizados para as análises de componentes principais (PCA). A matriz (34 x 7) dos dados físico-químicos foi construída com 34 amostras e sete variáveis (umidade, cinzas, acidez, Aw e cor, nesta última variável foram analisadas as escalas L^* a^* b^*). Os espectros de FTIR das amostras foram colocados em uma matriz (34 x 3736), onde o 34 representam as amostras e 3736 as variáveis, referentes ao número de ondas (400 a 4000 cm^{-1}).

As médias dos espectros de NIR foram colocadas em uma matriz (34 x 700), onde o 34 representam as amostras, e o 700 refere-se ao número de ondas (1100 a 2500 nm). Os espectros foram analisados pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (MORGANO; MORIYA, 2002; CONZEN, 2006; CARNEIRO, 2008; SAMISTRARO, 2008).

As matrizes foram divididas em quatro classes (A1; B4; B5 e C3) e o pré-processamento utilizado foi o centrado na média e autoescalado com os tratamentos 1ª e 2ª derivadas. Também foram testados na construção do modelo de regressão, exclusão de *loadings*. A avaliação da previsibilidade dos modelos obtidos

foi feita através da validação cruzada, na qual se remove uma amostra do conjunto de dados para a geração do modelo, que será testada como desconhecida, repetindo-se este procedimento para as demais amostras (NAES *et al.*, 2002).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização físico-química e multivariada dos grãos de soja

De acordo com os dados obtidos, observou-se que houve diferença entre as análises físico-químicas realizadas nas amostras de soja convencional e transgênica (Tabela 3).

Não foram observadas alterações significativas na A_w das amostras, com média de 0,74. Sabe-se que a atividade de água afeta diretamente a conservação dos alimentos e o nível considerado seguro é de 0,70 em grãos de soja (DITCHFIELD, 2000). A deterioração dos alimentos pode acontecer de forma rápida, devido às reações enzimáticas e químicas que ocorrem durante o armazenamento e todos os alimentos contém água em menor ou maior proporção, independente do método de industrialização no qual ele foi submetido. Por isso é importante saber qual o teor de água presente no alimento (umidade), ele é um fator importante no controle da taxa de deterioração. (FELLOWS, 2006; INSTITUTO ADOLFO LUTZ 2008).

Tabela 2. Valores médios de Aw, acidez, umidade, cinzas e cor obtidos para as amostras dos grãos de soja analisados e seus respectivos desvios-padrão

(A1) TRANSGÊNICA; (B4) CONVENCIONAL; (B5) TRANSGÊNICA e (C3) TRANSGÊNICA.

Determinação em %	Aw Média ± desvio padrão	umidade Média ± desvio padrão	acidez Média ± desvio padrão	cinzas Média ± desvio padrão	Cor		
					Média ± desvio padrão (L*)	(a*)	(b*)
A1 - SULFATO V8 + V12	0,73 ^c ± 0,01	14,52 ^{abcdef} ± 0,17	2,50 ^{bc} ± 0,11	4,58 ^{bcdef} ± 0,07	40,14 ^{qr} ± 0,02	2,78 ^{kl} ± 0,03	6,51 ^w ± 0,05
A1 - SULFATO V8	0,72 ^c ± 0,01	14,85 ^{abcdef} ± 0,06	2,50 ^{bc} ± 0,00	4,49 ^{bcdefgh} ± 0,12	45,88 ^{jk} ± 0,02	4,26 ^{bc} ± 0,05	12,45 ^k ± 0,09
A1 - SULFATO V12	0,72 ^c ± 0,01	13,99 ^{bcdef} ± 1,62	2,46 ^{bc} ± 0,13	4,48 ^{bcdefghi} ± 0,07	52,73 ^f ± 0,02	3,97 ^{cde} ± 0,04	14,58 ⁱ ± 0,19
A1 - NITRATO V8 + V12	0,73 ^{bc} ± 0,01	14,83 ^{abcdef} ± 0,17	2,42 ^{bcd} ± 0,07	4,39 ^{defghi} ± 0,03	46,49 ^{ij} ± 0,01	3,62 ^{fg} ± 0,02	12,24 ^l ± 0,03
A1 - NITRATO V8	0,73 ^c ± 0,01	14,88 ^{abcde} ± 0,04	2,42 ^{bcd} ± 0,07	4,55 ^{bcdef} ± 0,14	44,83 ^m ± 0,01	3,48 ^{gh} ± 0,03	10,84 ^p ± 0,04
A1 - NITRATO V12	0,72 ^c ± 0,01	14,67 ^{abcdef} ± 0,10	2,42 ^{bcd} ± 0,13	4,66 ^{bcd} ± 0,14	53,93 ^e ± 0,01	4,37 ^b ± 0,05	16,45 ^f ± 0,04
A1 – TESTEMUNHA	0,72 ^c ± 0,01	15,21 ^{ab} ± 0,21	2,42 ^{bcd} ± 0,07	4,68 ^{bcd} ± 0,07	61,14 ^a ± 0,01	4,83 ^a ± 0,02	20,69 ^a ± 0,00
B4 - Mn-EDTA 200	0,75 ^{abc} ± 0,01	15,28 ^{ab} ± 0,09	1,96 ^{ghijk} ± 0,07	4,42 ^{defghi} ± 0,03	45,5 ^{klm} ± 0,01	3,64 ^{efgh} ± 0,50	11,92 ⁿ ± 0,01
B4 - Mn-EDTA 400	0,75 ^{abc} ± 0,01	14,65 ^{abcdef} ± 0,08	2,08 ^{efghi} ± 0,07	4,23 ^{ghi} ± 0,11	50,86 ^s ± 0,00	3,66 ^{efgh} ± 0,02	14,57 ⁱ ± 0,02
B4 - Mn-EDTA 600	0,74 ^{abc} ± 0,01	14,73 ^{abcdef} ± 0,06	2,12 ^{efgh} ± 0,07	4,36 ^{efghi} ± 0,08	57,49 ^c ± 0,00	4,34 ^b ± 0,02	17,80 ^d ± 0,03
B4 - SULFATO 200	0,74 ^{abc} ± 0,01	14,15 ^{bcdef} ± 0,35	2,49 ^{bc} ± 0,11	4,33 ^{efghi} ± 0,06	39,65 ^t ± 0,01	2,09 ^m ± 0,02	6,67 ^w ± 0,06
B4 - SULFATO 400	0,74 ^{abc} ± 0,01	13,50 ^f ± 1,18	3,29 ^a ± 0,00	4,31 ^{efghi} ± 0,11	56,81 ^c ± 0,18	4,16 ^{bcd} ± 0,04	17,62 ^e ± 0,01
B4 - SULFATO 600	0,73 ^{bc} ± 0,01	14,45 ^{abcdef} ± 0,22	2,53 ^b ± 0,07	4,59 ^{bcde} ± 0,04	46,87 ⁱ ± 0,01	2,90 ^{kl} ± 0,03	12,05 ^{mn} ± 0,03
B4 - CLORETO 200	0,73 ^c ± 0,01	14,05 ^{bcdef} ± 0,13	2,34 ^{bcd} ± 0,07	4,21 ^{hi} ± 0,02	46,67 ^{ij} ± 0,01	2,76 ^{kl} ± 0,27	12,05 ^{mn} ± 0,07
B4 - CLORETO 400	0,73 ^{bc} ± 0,02	14,74 ^{abcdef} ± 0,89	2,42 ^{bcd} ± 0,17	4,18 ⁱ ± 0,05	40,21 ^{qr} ± 0,01	2,67 ^{kl} ± 0,27	6,91 ^v ± 0,02
B4 - CLORETO 600	0,73 ^{bc} ± 0,01	15,18 ^{abc} ± 0,32	2,46 ^{bc} ± 0,13	3,84 ^j ± 0,09	41,61 ^{no} ± 0,02	2,65 ^{kl} ± 0,05	8,25 ^s ± 0,08
B4 – TESTEMUNHA	0,72 ^c ± 0,01	14,88 ^{abcde} ± 0,31	2,30 ^{bcd} ± 0,07	4,28 ^{ghi} ± 0,08	44,95 ^{lm} ± 0,02	2,93 ^{jk} ± 0,02	10,07 ^q ± 0,04
B5 - Mn-EDTA 200	0,75 ^{abc} ± 0,01	13,63 ^{def} ± 0,14	1,96 ^{ghijk} ± 0,07	4,58 ^{bcdef} ± 0,07	58,70 ^b ± 1,56	4,48 ^b ± 0,01	19,85 ^b ± 0,00
B5 - Mn-EDTA 400	0,74 ^{abc} ± 0,03	13,60 ^{ef} ± 0,09	1,85 ^{hijk} ± 0,07	4,71 ^{bc} ± 0,22	42,21 ⁿ ± 0,02	2,58 ^l ± 0,06	8,61 ^r ± 0,01
B5 - Mn-EDTA 600	0,76 ^{ab} ± 0,02	13,82 ^{cdef} ± 0,07	1,81 ^{ijk} ± 0,00	4,59 ^{bcde} ± 0,21	54,98 ^d ± 0,02	4,91 ^a ± 0,02	19,45 ^c ± 0,01
B5 - SULFATO 200	0,75 ^{abc} ± 0,01	14,44 ^{abcdef} ± 0,70	2,12 ^{efgh} ± 0,07	4,78 ^b ± 0,03	40,75 ^{opq} ± 0,01	3,59 ^{fgh} ± 0,01	7,85 ^t ± 0,01
B5 - SULFATO 400	0,74 ^{abc} ± 0,01	13,68 ^{def} ± 0,08	2,04 ^{efghij} ± 0,00	4,52 ^{bcdefg} ± 0,08	49,32 ^h ± 0,01	3,92 ^{def} ± 0,04	14,34 ^j ± 0,02
B5 - SULFATO 600	0,77 ^a ± 0,01	14,09 ^{bcdef} ± 0,17	1,81 ^{ijk} ± 0,11	4,29 ^{efghi} ± 0,06	46,62 ^{ij} ± 0,01	3,92 ^{def} ± 0,04	12,00 ^{mn} ± 0,03
B5 - CLORETO 200	0,75 ^{abc} ± 0,01	13,74 ^{def} ± 0,08	2,00 ^{ghijk} ± 0,13	4,50 ^{bcdefgh} ± 0,04	35,53 ⁱ ± 0,01	0,76 ^o ± 0,02	2,37 ^z ± 0,07
B5 - CLORETO 400	0,74 ^{abc} ± 0,01	13,73 ^{def} ± 0,02	2,08 ^{efghi} ± 0,07	4,33 ^{efghi} ± 0,03	45,04 ^{klm} ± 0,01	3,82 ^{ef} ± 0,06	11,67 ^o ± 0,02
B5 - CLORETO 600	0,73 ^{bc} ± 0,01	13,71 ^{def} ± 0,04	1,96 ^{ghijk} ± 0,13	4,34 ^{efghi} ± 0,04	51,15 ^g ± 0,01	4,29 ^{bc} ± 0,03	15,91 ^g ± 0,03
B5 – TESTEMUNHA	0,74 ^{bc} ± 0,01	13,61 ^{ef} ± 0,06	2,15 ^{defg} ± 0,00	4,34 ^{efghi} ± 0,07	37,49 ^s ± 0,02	1,32 ⁿ ± 0,07	3,87 ^s ± 0,03
C3 - FOSFITO V8 + V12	0,72 ^c ± 0,01	14,71 ^{abcdef} ± 0,22	1,78 ^{jk} ± 0,07	4,50 ^a ± 0,07	53,00 ^f ± 0,01	4,24 ^{bcd} ± 0,01	15,75 ^g ± 0,02
C3 - FOSFITO V8	0,72 ^c ± 0,01	14,75 ^{abcdef} ± 0,23	2,35 ^{bcd} ± 0,07	5,47 ^a ± 0,09	41,47 ^{nop} ± 0,02	3,13 ^{ij} ± 0,04	8,01 ^t ± 0,07
C3 - FOSFITO V12	0,72 ^c ± 0,02	14,53 ^{abcdef} ± 0,32	1,74 ^k ± 0,07	5,36 ^a ± 0,04	38,11 ^s ± 0,02	0,95 ^o ± 0,08	3,17 ^z ± 0,06
C3 - Mn-EDTA V8 + V12	0,72 ^c ± 0,01	14,99 ^{abcd} ± 0,05	2,34 ^{bcd} ± 0,13	5,36 ^a ± 0,05	40,71 ^{pq} ± 0,01	3,80 ^{efg} ± 0,03	7,95 ^t ± 0,05
C3 - Mn-EDTA V8	0,72 ^c ± 0,01	14,50 ^{abcdef} ± 0,11	2,23 ^{cdefg} ± 0,07	5,49 ^a ± 0,02	45,83 ^{ijkl} ± 0,03	4,45 ^b ± 0,04	12,15 ^{lm} ± 0,01
C3 - Mn-EDTA V12	0,72 ^c ± 0,01	14,66 ^{abcdef} ± 0,44	2,23 ^{cdefg} ± 0,07	4,33 ^{efghi} ± 0,09	41,85 ⁿ ± 0,01	2,78 ^{kl} ± 0,01	7,66 ^u ± 0,06
C3 – TESTEMUNHA	0,73 ^c ± 0,01	15,58 ^a ± 0,03	2,16 ^{defg} ± 0,00	4,53 ^{bcdefg} ± 0,16	53,53 ^{ef} ± 0,00	3,44 ^{hi} ± 0,03	15,52 ^h ± 0,04

* Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% no Teste Tukey.

As condições de armazenamento da soja se refletem diretamente no rendimento e na qualidade do produto final, por isso certas propriedades dos grãos devem ser consideradas. As reações químicas envolvidas no processo respiratório são controladas por enzimas e o aumento da umidade dos grãos favorece a atividade biológica porque as enzimas e o substrato são mais facilmente mobilizados para o processo. Quanto

maior for a temperatura, maior será a atividade respiratória dos grãos, acarretando no aumento do teor de água, e aumentando assim a deterioração da matéria prima (SOARES, 2003; ELIAS, 2009). Nesse sentido, o armazenamento em atmosfera refrigerada é uma alternativa para promover a manutenção da qualidade da matéria prima durante o armazenamento.

A amostra B5 (transgênica) apresentou menor teor de umidade 13,8%, enquanto as demais amostras apresentaram média de 14,7%. A umidade dos alimentos se relaciona com a sua estabilidade, qualidade e composição, a redução da umidade na composição dos alimentos, reduz as taxas de alterações microbiológicas e químicas (AZEREDO, 2004).

Os grãos colhidos apresentam umidade alta para armazenamento, portanto, devem ser submetidos a um processo de secagem, sendo a umidade de 10% a indicada para o armazenamento seguro da soja (ESTEVÃO, 2002). Evitando assim, a deterioração por reações enzimáticas ou por desenvolvimento de microrganismos e fungos, que produzem lipases hidrolíticas e, conseqüentemente, aumentam o teor de ácidos graxos livres.

Em geral, o produtor aguarda a perda de umidade pelas sementes e inicia a colheita tão logo seja possível efetuá-la. Para sementes de soja, recomenda-se a colheita entre 12 e 15% de água, pois nesta faixa há menor ocorrência de danos mecânicos e deterioração por umidade. Recentemente, foi mencionado que a colheita mecanizada poderá ser realizada com teor de água mais elevado (18%), desde que o produtor efetue corretamente as regulagens dos sistemas de trilha e que tenha estrutura de secagem artificial suficiente (FRANÇA NETO, KRZYZANOWSKI, PÁDUA et al. 2007).

Com relação à produção de óleo de soja (óleo bruto), são consideradas importantes as seguintes etapas: armazenamento das sementes, preparação da matéria-prima e extração do óleo bruto. Quando o óleo é destinado para fins comestíveis ou para finalidades técnicas onde o índice de acidez ou a cor influencia na qualidade do produto final, o óleo bruto deve ser purificado. O refinamento de óleos vegetais consiste de três etapas, neutralização da acidez livre do óleo bruto, clarificação do óleo neutralizado e desodorização do óleo neutralizado e clarificado (CABRAL, *et al.*,

2012).

O teor de acidez é um dos principais indicativos de qualidade para a comercialização do óleo de soja, portanto, conhecer seu comportamento no armazenamento é fundamental para as tomadas de decisões no processo de beneficiamento e armazenamento, como por exemplo, secagem para o armazenamento e neutralização no processo de produção do óleo.

A amostra B5 (transgênica) apresentou menor teor de acidez 1,9% enquanto as demais amostras apresentaram em média 2,3%. Borrmann (2009), encontrou 1,4% de acidez no pós-colheita. O aumento do índice de acidez é proporcional à umidade inicial dos grãos armazenados (RUPOLLO *et al.*, 2004).

Os resultados de cinzas das amostras analisadas ficaram próximos dos valores encontrados na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (NEPA, 2011), teor de cinzas 5,1%. A cinza é o resíduo resultante da queima da matéria orgânica, na soja é constituída por: cálcio, fósforo, ferro, sódio, magnésio, potássio e traços de cobre. Comparando-se a amostra B4 (convencional) com a amostra B5 (transgênica) que foram submetidos a tratamentos iguais, observa-se que a amostra transgênica apresentou maior teor de cinzas, em média 4,5%. O teor de cinzas encontrado nas amostras B5 (transgênica) foi superior ao encontrado na B4 (convencional), essa diferença pode ser justificada pelo provável uso de N-(phosphonomethyl) glycine “*Glyphosate*”, que pode ser absorvido pela planta. Referente à metabolização do *glyphosate*, Monquero *et al.* (2004) esclarecem que em algumas espécies de plantas o *glyphosate* é metabolizado, enquanto em outras é detectado como molécula intacta. Essas diferenças podem ocorrer por diversas razões, e pesquisas usando técnicas de análise e identificação mais apuradas são necessárias para se estabelecer se esses efeitos ocorrem realmente devido a um metabolismo diferencial do *glyphosate*.

Já a amostra C3 (transgênica) apresentou teor de cinzas superior a todas as outras, com média de 5,0%, supostamente o tratamento com fosfito agregou ao grão maior percentual de minerais em relação às amostras tratadas com sulfato.

A escala de cor CIELab pode ser usada em qualquer objeto cuja cor pode ser medida. É atualmente o sistema mais utilizado para descrição quantitativa da cor de um objeto devido a sua uniformidade (Martinazzo, 2006). A cor foi analisada para três

diferentes parâmetros integralizados em um diagrama tridimensional que mostra a coloração do grão. O L^* varia de 0 a 100, em que o valor 0 indica o preto e valor 100, o branco. Valor a^* varia do vermelho ($+a^*$), localizado a 0° ou 360° , ao verde ($-a^*$), que está a 180° , de -60 a +60 (na ausência dos componentes amarelo ou azul). O valor b^* , na ausência dos componentes verde ou vermelho, varia do amarelo ($+b^*$), e azul ($-b^*$), que estão a 90° e 270° , -60 a +60.

No conjunto A1, a amostra Testemunha teve maiores intensidades nos parâmetros da escala CIELAB, sendo os valores para $L^*=61,15$ $a^*=4,83$ $b^*=20,70$, e menores intensidades para a amostra com o tratamento “SULFATO V8 + V12”, valores para $L^*=40,15$ $a^*=2,80$ $b^*=6,51$.

No conjunto B4 (convencional), a amostra com o tratamento “Mn-EDTA 600” teve as maiores intensidades, com valores para $L^*=57,50$ $a^*=4,35$ $b^*=17,80$, e menores intensidades para a amostra com o tratamento “SULFATO 200”, valores para $L^*=39,65$ $a^*=2,09$ $b^*=6,67$.

No conjunto B5 (transgênica), a amostra “Mn-EDTA 200” teve as maiores intensidades, sendo os valores para $L^*=58,70$ $a^*=4,50$ $b^*=19,85$, e menores intensidades para a amostra com o tratamento “CLORETO 200” valores para $L^*=35,53$ $a^*=0,767$ $b^*=2,38$.

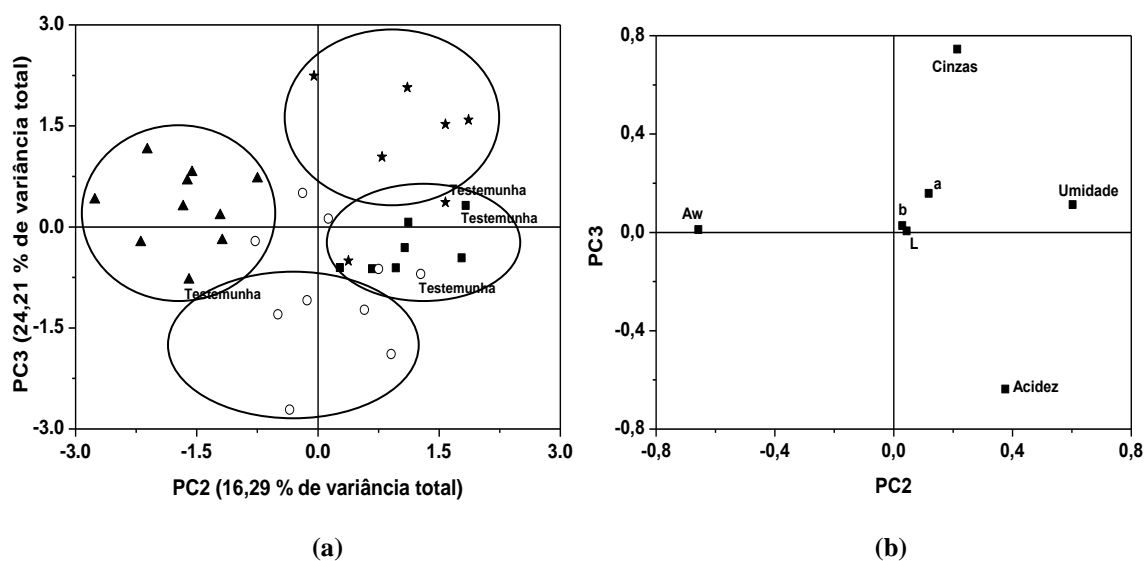
Porém, no conjunto C3 (transgênica), os parâmetros com maiores intensidades divergiram entre os tratamentos, apresentando valores para $L^*=53,53$ para a amostra Testemunha, $a^*=4,45$ para a amostra com o tratamento “Mn-EDTA V8” e $b^*=15,75$ para a amostra com o tratamento “FOSFITO V8 + V12”; e quanto as menores foi evidenciada pela amostra com o tratamento “FOSFITO V12”, valores para $L^*=38,12$ $a^*=0,96$ $b^*=3,17$.

A maioria das cultivares plantada é de coloração amarela, em função das propriedades tecnológicas requeridas pela indústria de óleo (LAMSAN CHEZ *et al.*, 1981 pg. 30). A cor dos grãos é de grande importância, pois está relacionada com a aceitabilidade. Grãos de coloração escura deixam pontos escuros na farinha, fator indesejável quando utilizadas na produção de alimentos (SMITH & CIRCLE *et al.*, 1972). Deve-se optar por uma cultivar de casca e hilo claros para sua utilização na alimentação humana, tanto na forma de grão, como em produtos derivados (LIU *et al.*,

1995). Alterações na cor dos grãos de soja são causadas, principalmente, por microrganismos, embora mudanças nas condições climáticas possam intensificar ou afetar a coloração dos grãos (FLOYD *et al.* 1995).

Para avaliar se há maiores informações nos dados físico-químicos dos grãos estudados, usou-se a análise quimiométrica PCA que é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Gráfico dos escores (a) e de pesos (b) da análise por PCA dos dados físico-químicos das amostras de soja convencional e transgênica. A1 (■), B4 (○), B5 (▲) e C3 (★).



No gráfico dos escores (Figura 1-a) observa-se a discriminação entre os quatro conjuntos de amostras de soja. Esses dados explicam 99,88% de informação, usando seis componentes principais (PC), onde PC2 forneceu 16,29% e PC3 24,21% da variância explicativa. O conjunto de amostras A1 (transgênica) agrupou-se em sua maioria numa posição intermediária, entre os quadrantes 1 e 4. O conjunto B4 (convencional) agrupou-se em sua maioria entre os quadrantes 3 e 4. O conjunto B5 (transgênica) que agrupou em sua maioria numa posição intermediária, entre os quadrantes 2 e 3, enquanto o conjunto C3 (transgênica) as amostras em sua maioria ficaram no quadrante 1. Observa-se também neste gráfico que as testemunhas dos conjuntos A1, B4 e C3 (convencionais) ficaram muito próximas no gráfico, entre os quadrantes 1 e 4 devido a equitatividade dos parâmetros físico-químicos. A testemunha do conjunto B5 ficou em posição mais distante dos conjuntos convencionais, evidenciando que a grão de soja transgênico difere do grão de soja convencional.

O gráfico de pesos (Figura 1-b) mostra quais análises (variáveis) foram

importantes para que as amostras se agrupassem. Observa-se que o conjunto de amostra A1 (transgênica) se agrupou devido à análise de umidade e cor ($L^* a^* b^*$). Enquanto, o conjunto B4 (convencional) não teve predominância por nenhuma análise, porém, se aproximou mais da variável acidez. O conjunto B5 (transgênica) foi a Aw e o conjunto C3 (transgênica) foi à análise de cinzas.

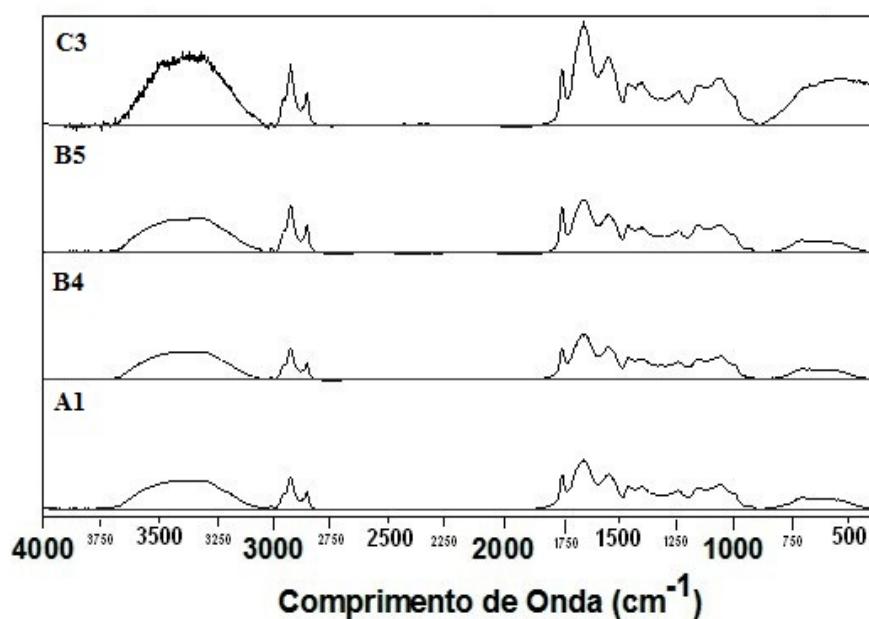
3.2 Caracterização por instrumentação dos grãos de soja

3.2.1 Espectroscopia de FTIR

O presente estudo visou identificar e caracterizar os principais grupos funcionais presentes nos quatro grupos de amostra analisadas (Figura 2). Foram identificados a presença dos grupos funcionais mais comuns, dentre eles a (OH), (NH_2) e (NH) na região espectral de 3600 a 3200 cm^{-1} . Foi observado na região de 3009 cm^{-1} o estiramento do hidrogênio de carbono insaturado por ligação dupla (C=C-H). Identificou-se também, a absorção correspondente à deformação axial de C-H de alcanos, que ocorreu, na região de 2924 (CH_3) e 2855 (CH_2) cm^{-1} . A posição das vibrações de deformação axial de C-H está entre as que variam menos de posição no espectro, portanto de fácil identificação (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

Na região de 1745 cm^{-1} foi identificado grupo carbonila (Figura 2). As amostras também apresentaram bandas entre 1654 a 1640 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento de C=C aromático ou sais de ácido carboxílico. Aparecem ainda bandas em 1543 cm^{-1} devido a deformação angular de N-H ou de NH_2 . Entre 1300 a 1000 cm^{-1} os espectros apresentam bandas de absorção características da presença de álcoois C-O (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). A banda 1153 cm^{-1} pode ser um indicativo da presença de C-N alifáticos ou estiramento C-O de estrutura tipo polissacarídeos, e ainda, ser indicativo da presença de lignina (BARBOSA, 2007).

Figura 2. Comparação dos espectros de FTIR dos grãos de soja convencional e transgênica: (a) A1 – Sulfato V8+V12; (b) B4 – EDTA 200; (c) B5 – EDTA 200 e (c) C3 - Fosfito V8+V12.

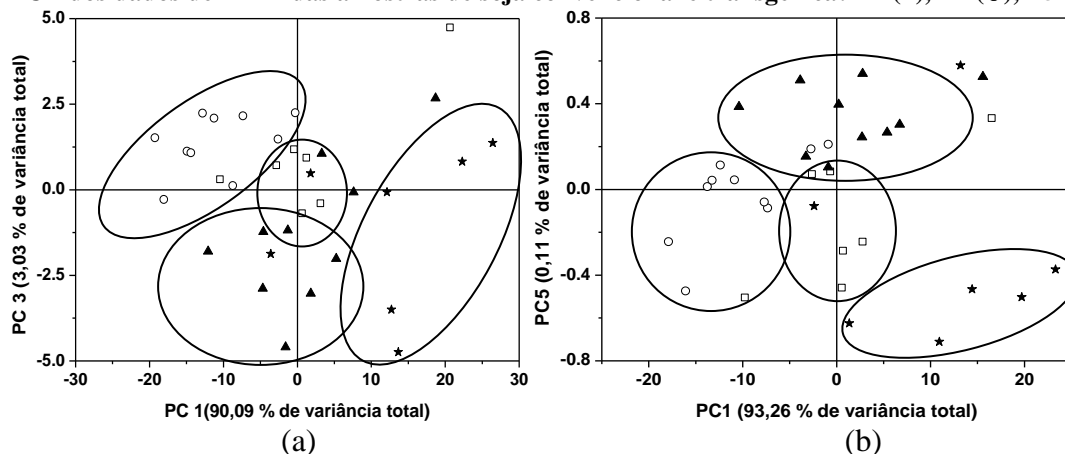


Foi possível concluir que as amostras estudadas estão isentas de $C\equiv N$ devido à ausência de absorvância na região de 2400 a 2200 cm^{-1} . É também possível identificar que todas as amostras (A1, B4, B5 e C3) são isentas de anéis aromáticos, devido à ausência de bandas fortes na região de 900 a 650 cm^{-1} .

3.2.1.1 Análise quimiométrica dos dados de FTIR.

Utilizando-se do pré-processamento centrado na média sem exclusão de variáveis, o gráfico de escores da PC1 x PC3 (Figura 3-a) explica 99,63% de informação, usando quatro componentes principais (PC), onde PC1 forneceu 90,09% e PC3 3,03% da variância explicativa. Porém, o gráfico evidenciou claramente a formação de agrupamentos entre as quatro amostras de soja.

Figura 3. Gráfico dos escores: (a) sem exclusão de variáveis e (b) com exclusão de variáveis da análise por PCA dos dados de FTIR das amostras de soja convencional e transgênica: A1 (■), B4 (○), B5 (▲) e C3 (★).



O conjunto B4 (convencional) agrupou sua maior parte na porção superior do gráfico de escores (quadrante 2). O conjunto de amostras A1 (transgênica) agrupou-se em sua maioria numa posição intermediária, entre os quadrantes 1 e 2. O conjunto B5 (transgênica) agrupou-se entre os quadrantes 3 e 4, enquanto o conjunto C3 (transgênica) as amostras em sua maioria estão nos quadrantes 1 e 4.

Com a exclusão das variáveis (1777,4801 a 2802,6898 e 3638,8674 a 4000,668), o gráfico de escores da PC1 x PC5 (Figura 3-b) explica 99,14% de informação, usando três componentes principais (PC), onde PC1 forneceu 93,26% e PC5 0,11% da variância explicativa. Portanto, este gráfico evidenciou também claramente a formação de agrupamentos entre as quatro amostras de soja. Porém, relatando que as variáveis excluídas não colaboravam com os agrupamentos dos conjuntos de amostras estudados. O conjunto de amostras A1(transgênica) agrupou-se em sua maioria em uma posição intermediária nos quadrantes 2 e 4. O conjunto B4 (convencional) agrupou-se entre os quadrantes 2 e 3. O conjunto B5 (transgênica) agrupou-se entre os quadrantes 1 e 2, enquanto no conjunto C3 (transgênica) as amostras em sua maioria agruparam-se no quadrante 4.

3.2.2 Modelos de regressão

3.2.2.1 Correlação dos dados de NIR com os dados físico-químicos

Na Tabela 3 estão os coeficientes de correlação linear (r_{cal}) obtidos para as sete

variáveis (Aw) , umidade (UMI), acidez (ACI), cinzas (CIN) e cor, nesta última variável foram analisadas as escalas L* a* b* nas amostras de grãos de soja convencional e transgênica, a partir dos resultados previstos pelo PLS dos dados de NIR das respectivas análises.

Tabela 3. Correlação dos dados de NIR log com as análises físico-químicas das amostras dos grãos de soja

Análises físico-químicas	Aw	UMI	ACI	CIN	L*	a*	b*
Rcal	0,99	0,99	0,83	0,99	0,99	0,99	0,99

O coeficiente de correlação linear entre os dados de NIR previsto pelo PLS e as respectivas análises físico-químicas foram bons, exceto para o menor valor obtido para acidez (Tabela 3). Para a construção deste modelo de calibração multivariada foram testadas exclusões de variáveis, porém sem sucesso. Portanto, todas as variáveis permaneceram no modelo e os pré-processamentos empregados, foram: autoescalado com tratamento 1ª derivada para os parâmetros físico-químicos Aw, umidade e acidez e autoescalamento com 2ª derivada para as propriedades de cinzas. Também se obteve bons modelos de calibração quando se testou pré-processamento centrado na média com tratamento 2ª derivada para os parâmetros cor (L*, a* e b*).

Anteriormente, à construção do modelo de calibração multivariada foram retiradas quatro amostras (A1 – “NITRATO V12”, B4 – “CLORETO 600”, B5 – “Testemunha” e C3 – “Mn-EDTA V12”) do conjunto analisado para serem utilizadas no modelo de predição, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados do modelo de predição para determinação dos parâmetros físico-químicos no infravermelho próximo (NIR)

	Aw	UMI	ACI	CIN	L*	a*	b*
SEP	0.007	0.601	0.196	0.466	5.763	1.023	4.524
PRESS	0.000	1.447	0.154	0.868	132.853	4.189	81.877
R	0.85	0.80	0.46	-0.90	0.93	0.94	0.92
Fatores	1	1	1	1	1	1	1
SEV	0.012	0.635	0.426	0.443	6.695	1.034	4.921
Inclinação	1.719	0.152	0.794	-0.202	0.3646	0.298	0.339
Intercepção	-0.522	11.974	0.499	5.475	31.935	2.636	9.282

A Tabela 4 apresenta os fatores de modelo raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão (SEP) ou (RMSEP), soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS), coeficiente de predição (r), fatores, validação do erro padrão (SEV ou RMSEV), inclinação e intercepção com as variáveis dependentes (análises físico-químicas). Os resultados revelaram que os coeficientes de predição contribuem significativamente, com apenas uma exceção para o r da acidez. E os valores negativos do coeficiente de predição, significam que são inversamente proporcionais aos parâmetros analisados, ou seja, os dados espectroscópicos diminuem à medida que a propriedade físico-química aumenta, ou vice versa (Tabela 4).

Os fatores de modelo PRESS e/ou SEP foram calculados para os modelos por apresentarem vários componentes principais (fatores). O número mais adequado de fatores foi o correspondente ao menor valor de PRESS encontrado nos modelos estudados. Além disso, os valores de SEP e SEV dos resultados encontrados são comparáveis, significa que é provável que os conjuntos treinamento de amostras e predição de amostras foram retirados da mesma população, e que seu modelo contém um número apropriado de fatores. Os fatores encontrados para os modelos foram 1, segundo FERÃO, DAVANZO (2005), quanto maior o número, menor será o desvio da reta de calibração, no entanto, o aumento de fatores também aumenta o ruído e os erros de modelagem. Os resultados referentes a inclinação e intercepção, indicam que os modelos produziram previsões tendenciosas. Isso é refletido em desvios significativos de uma intercepção de zero e um declive de 1 (Tabela 4). Através dos dados de PLS também se pode observar a homogeneidade entre as amostras, e que entre os dados, não apresentou-se nenhuma amostra incomum ou anômala.

4 CONCLUSÃO

Através do presente estudo foi possível construir modelos exploratórios com o método de PCA para os dados físico-químicos e de FTIR. Os modelos exploratórios proporcionaram observar nas amostras de grãos de soja convencional e transgênico comportamento distinto.

Os modelos de calibração e validação apresentados mostraram uma tendência na capacidade da ferramenta de calibração multivariada, no desenvolvimento de metodologias espectroscópicas (NIR) orientadas a caracterização físico-química de soja convencional e transgênica. Os modelos tiveram R_{cal} dentro do esperado para todas as variáveis. Porém, o R de predição teve exceção para a variável acidez, onde não se obteve um modelo satisfatório.

O FTIR e o NIR aliado a estatística multivariada demonstraram como é possível ter uma visão geral do conjunto de dados e de todas as correlações possíveis entre as variáveis, sempre de forma global, inteira, e, portanto, muito mais complexa.

6 REFERÊNCIAS

AQUALAB. **Analizador de atividade de água Decagon**. Brasil: ABRASEQ, p.21, 1997.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p.195, 2004.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho de compostos orgânicos: UFV, p.189, 2007.

BORSATO, D; PINA, M.V.R.; SPACINO, K.R.; SCHOLZ, M.B.S; FILHO, A.A. Application of artificial neural networks in the geographical identification of coffee samples. *Eur. Food Res. Technology*. 2012

CABRAL, Jaqueline de F. *et al.*, Avaliação do percentual oleoquímico e nutricional do inajá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL. Anais - Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. Salvador, 2012.

CAMPESTRINI, E. Utilização de Equipamento NIRS (Near Infrared Reflectance Spectroscopy) nos estudos de valores nutricionais (Composição química e digestibilidade) de Alimentos para não ruminantes. *Revista Eletrônica Nutritime*, v. 2, n.5, p.240-251, 2005.

CARNEIRO, M. E. Classificação de lâminas de madeira de *Pinus* spp. por espectroscopia óptica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. p.106, 2008.

CEN, H.; HE, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality trends. *Food Science and Technology*, v.18, p.72-83, 2007.

CONAB. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, quarto levantamento, safra 2012/2013, janeiro de 2013. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília, 2012. Disponível em http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_04_09_10_30_34_boletim_cana_portugues_abril_2013_4o_lev.pdf, acesso em 15/03/13.

CONZEN, J. P. **Multivariate Calibration. A Practical Guide for the Method Development in the Analytical Chemistry.** Bruker Optick GmbH. 2nd edition. 2006.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida de atividade de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, p.174, 2000.

ELIAS, M. C. Manejo Tecnológico da Secagem e do Armazenamento de Grãos. Ed. Santa Cruz. Pelotas, p.368, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA (Brasil). **A soja.** Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=22&cod_pai=16>. Acesso em: 15 jul. 2013.

ESTEVIÃO, C.P. Qualidades fisiológica e sanitária de sementes de soja tratadas e armazenadas em diferentes ambientes. Scientia Agraria, v.3, n.1-2, p.113-132, 2002.

FELLOWS P. J. Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e prática. Tradução: Florencia Cladera Oliveira et al – 2º edição – Porto Alegre: Artmed, 2006.

FERÃO, M. F.; Davanzo, C.U. Horizontal attenuated total reflection applied to simultaneous determination of ash and protein contents in commercial wheat flour. Anal. Chim. Acta, v. 440, n.2, p.411-415, 2005.

FLOYD, C.D.; ROONEY, L.W.; BOCKHOLT, A.J. Measuring desirable and undesirable color in White and yellow food corn. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 72, n.5, p.488-490, 1995.

FRANÇA NETO, J. B.; KRZYZANOWSKI F. C.; PÁDUA G. P. DE; COSTA; N. P. DA, HENNING, A. A. Tecnologia da produção de semente de soja de alta qualidade (Londrina : Embrapa Soja Circular Técnica n. 40 - Série Sementes, p. 12, mar. 2007) Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op=paqe=17Q&r.nri pai=76>>. Acesso em: 21 de out. 2007.

GUTIERREZ, Z. et al. Soy isoflavone glycitein protects against beta amyloid-induced toxicity and oxidative stress in transgenic *Caenorhabditis elegans*. *BMC-Neuroscience*, v. 6, n. 54, p.1471-2202, 2005.

HELFER, G. A. et al. Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Controle Qualitativo de Essências Alimentícias Empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 4, 2006.

IAPAR. Instituto Agrônômico do Paraná. **Cartas climáticas do Paraná**. Disponível em: <http://www.iapar.br/Sma/Cartas_climaticas>. Acesso: 07 de agosto de 2012.

INAGAKI, K. et al. Suppression of urokinase expression and invasion by a soybean Kunitz trypsin inhibitor are mediated through inhibition of Src-dependent signaling pathways. *Journal of Biological Chemistry*, v. 280, n. 36, p.31428-31437, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea – São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p.1020, 2008.

KAROUI, R.; DOWNEY, G.; BLECKER, C. Mid-Infrared Spectroscopy Coupled

with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure Quality Relationships. *Chemical Reviews*, v.110, n.10, p.6144-6168, 2010.

LAM-SANCHEZ, A. et al. Características agronômicas nutricionais e de processamento de germoplasma de soja com tegumentos coloridos. *Arch. Latinoam. Nutr.*, v. 31, n. 3, p.586-603, 1981.

LIU, K.; ORTHOEFER, F.; THOMPSON, K. The case for food-grade soybean varieties. *Inform*, v. 6, n. 5, p.593-599, 1995.

MARTINAZZO, A. P. Secagem, armazenamento e qualidade de folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf. Tese (doutorado). Viçosa, MG. p.156, 2006.

MONQUERO, P.A.; CHRISTOFFOLETI, P.J.; OSUNA, M.D.; DE PRADO, R.A. Absorção, translocação e metabolismo do glyphosate por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. *Planta Daninha*, Viçosa, v. 22, n. 3, p.445-451, 2004.

MORGANO, M. A.; MORIYA, C.; FERREIRA, M. M. C. Determinação quantitativa do teor de sacarose em açúcar cristal por espectroscopia FT-IR/ATR e Regressão Multivariada. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2002.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification. Chichester: NIR, p.344, 2002.

NEPA. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. 2011. Unicamp.

POLUENTES ATMOSFÉRICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCUMBUSTÍVEIS: Uma Breve Revisão. São Paulo: Revista Virtual de Química, 16 nov. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/188/198>>. Acesso em: 16 jul.

2013.

RUPOLLO, G.; GUTKOSKI, L.C.; MARINI, L. J .; ELIAS, M. C. Sistemas de armazenamentos hermético e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. *Ciência Rural*, v.34, n.6, p.1715-1722, 2004.

SAMISTRARO, G. Propriedades químicas e físicas da polpa e papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

SHEWFELT R.L., THAI C.N., DAVIS J.W. 1988. Prediction of changes in color of tomatoes during ripening at different constant temperatures. *Journal of Food Science* p. 1433-1437, 1988.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6. ed. New York: Ltc- Livros Técnicos e Científicos Editora S.a., Cap. 35, p. 74-101, 1998.

SMITH, A. K.; CIRCLE, S. J. Chemical composition of the seed. In: *Soybeans: chemistry and technology*. Westport: The AVI Publ., p. 61-92, 1972.

SOARES, T. A. Análise de acidez graxa como índice de qualidade em grãos de soja (Dissertação de Mestrado), Botucatu p 76, 2003.