

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – Campus CERES
LICENCIATURA EM QUÍMICA
JOSIANE DE ANDRADE SILVA

**USO DA FTIR ASSOCIADA A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NA
AVALIAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO**

CERES-GO
2019

JOSIANE DE ANDRADE SILVA

**USO DA FTIR ASSOCIADA A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NA
AVALIAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos.

CERES-GO

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

S586u Silva, Josiane de Andrade
Uso da FTIR associada a ferramentas
quimiométricas na avaliação de grãos de feijão /
Josiane de Andrade Silva; orientador Jozemir Miranda
dos Santos. -- Ceres, 2019.
35 p.

Monografia (em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2019.

1. Fibras. 2. Feijão. 3. Espectroscopia. 4.
Infravermelho. 5. Quimiometria. I. Santos, Jozemir
Miranda dos, orient. II. Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Dintz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 nº2376

TERMO DE CIENCIA E AUTORIZAÇÃO (TCAE)



INSTITUTO FEDERAL
Goiano

Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional | Tipo: |

Nome Completo do Autor: *Josiane de Andrade Silva*

Matrícula: *2015103221550376*

Título do Trabalho: *Uso da FTIR associada a ferramentas quimiométricas na avaliação de grãos de feijão*

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: *10/01/20*

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceres - GO
Local

09/01/2020
Data

Josiane de Andrade Silva

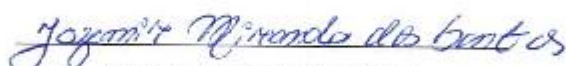
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Josemir Minamide dos Santos
Assinatura do(a) orientador(a)

ANEXO IV - ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Ao(s) 22 dia(s) do mês de novembro de ano de dois mil e 19, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Josiane de Castro de Silva, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 15.103.22155017, cujo título é "Uso do F18 aplicado a parâmetros físico-químicos na avaliação de grãos de milho". A defesa iniciou-se às 13 horas e 30 minutos, finalizando-se às 15 horas e 04 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho aprovado com média 6,33 no trabalho escrito, média 7,18 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 7,07 de **pontos**, estando o(a) estudante aprovado para fins de conclusão do Trabalho de Curso. Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o(a) estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano – RIIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.


Assinatura Presidente da Banca


Assinatura Membro 1 Banca Examinadora


Assinatura Membro 2 Banca Examinadora

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Maria Aparecida, aos meus irmãos Juliana de Andrade e Júnio de Andrade e por último ao meu esposo Wemerson da Silva, por todo o apoio recebido.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo que ele me proporcionou, por todas as bênçãos recebidas durante toda a minha vida, por sempre ouvir meus clamores e me dar força para continuar.

À minha família por todo o incentivo e força concedidos durante todos os períodos de dificuldade, por toda a ajuda que me deram e por toda a compreensão diante dos momentos de exaustão.

Ao Instituto Federal Goiano pela oportunidade de aprendizagem, por todo suporte, pela disponibilização do laboratório e dos equipamentos de qualidade para a realização deste projeto.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos que me agraciou com a oportunidade de trabalhar com ele em seus projetos e que aceitou a orientação deste trabalho, sempre sanando minhas dúvidas e me proporcionando todo o suporte necessário para a realização deste projeto e para meu crescimento acadêmico.

EPÍGRAFE

“Procure a sabedoria e aprenda a escrever os capítulos mais importantes de sua história nos momentos mais difíceis de sua vida.”

(Augusto Cury)

RESUMO

O feijão é um dos alimentos mais consumidos em todo o mundo. No Brasil é um dos alimentos mais consumidos. Devido ao seu sabor conhecido, o feijão está presente em várias receitas como, por exemplo, a feijoada. Além do sabor, esse grão também é importante devido ao seu alto valor nutricional. O feijão possui em sua composição proteínas, carboidratos, além de fibras que são um importante aliado para a saúde, ajudando a prevenir doenças crônico-degenerativas como diabetes, obesidade etc. A qualidade dos grãos de feijão pode ser afetada desde o plantio ao armazenamento. As fibras alimentares (solúveis e insolúveis) são um importante parâmetro para verificação da qualidade dos grãos. Neste trabalho foram analisadas 21 amostras de feijão, adquiridas no comércio das cidades de Ceres-GO, Carmo do Rio Verde-GO e Itapaci-GO. A análise das fibras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR), em conjunto com uso de ferramentas quimiométricas. Além da etapa de pré-tratamento dos dados, aplicou-se uma Análise de Componentes Principais (PCA). Os teores de fibras extraídos aproximaram-se aos valores encontrados na literatura (0,020g ou 100g/Kg de amostra e 0,045g ou 225g/Kg de amostra). Analisando os espectros das fibras extraída e dos grãos de feijão *in natura*, observou-se os grupos funcionais característicos de sua composição, como por exemplo, no número de onda $3650-3600\text{cm}^{-1}$, um estiramento de média intensidade na ligação ($\nu\text{O-H}$) de fenóis, em λ de $2960-2840\text{cm}^{-1}$ função orgânica O-CH_3 vibração de alongamento simétrico na ligação ($\nu\text{C-H}$), λ $955-875\text{cm}^{-1}$ deformação fora do plano de média intensidade na ligação ($\delta\text{O-H}$). Com a aplicação da PCA foi possível analisar as amostras de acordo com suas semelhanças no gráfico de scores, através da formação de agrupamentos entre amostras que apresenta, características comuns, tais como: classe, tipo, quantidade de fibra extraída, além de teores de proteína bruta, carboidratos e lipídeos. A análise dos espectros de fibra extraída e *in natura*, revelou a potencialidade se aplicar a FTIR no estudo de fibras insolúveis e solúveis, sem a necessidade se realizar a extração das insolúveis.

Palavras-chave: fibras, feijão, espectroscopia, infravermelho, quimiometria.

ABSTRACT

Beans are one of the most consumed foods in the world. In Brazil it is one of the most consumed foods. Due to its known flavor, beans are present in various recipes such as feijoada. In addition to the taste, this grain is also important due to its high nutritional value. Beans contain proteins, carbohydrates and fiber which are an important ally for health, helping to prevent chronic degenerative diseases such as diabetes, obesity, etc. Bean grain quality can be affected from planting to storage. Dietary fibers (soluble and insoluble) are an important parameter for verifying grain quality. In this work, 21 bean samples, obtained from the commerce of the cities of Ceres-GO, Carmo do Rio Verde-GO and Itapaci-GO, were analyzed. Fiber analysis was performed by Fourier Transformed Medium Infrared Spectroscopy (FTIR) in conjunction with the use of chemometric tools. In addition to the data pre-treatment step, a Principal Component Analysis (PCA) was applied. The extracted fiber levels were close to the values found in the literature (0.020g or 100g/kg sample and 0.045g or 225g/kg sample). Analyzing the spectra of the extracted fibers and the fresh bean grains, the characteristic functional groups of its composition were observed, such as, for example, in the wave number $3650-3600\text{cm}^{-1}$, a medium intensity stretch in the bond (νOH). of phenols, at $2960-2840\text{cm}^{-1}$ função organic function $\text{O}-\text{CH}_3$ symmetrical elongation vibration at bond (νCH), λ $955-875\text{cm}^{-1}$ off-plane deformation of mean bond (δOH). With the application of PCA it was possible to analyze the samples according to their similarities in the score graph, by forming clusters between samples that presents common characteristics, such as: class, type, amount of fiber extracted, and protein content. crude, carbohydrates and lipids. The analysis of extracted and fresh fiber spectra revealed the potentiality to apply FTIR in the study of insoluble and soluble fibers, without the need for extraction of insoluble ones.

Keywords: fiber, beans, spectroscopy, infrared, chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação da estrutura da celulose.....	11
Figura 2- Representação do Espectro eletromagnético.....	12
Figura 3- Gráfico das massas de fibras extraídas.....	22
Figura 4- Espectro das 18 amostras de fibras isoladas.....	23
Figura 5- Espectro da primeira derivada.....	24
Figura 6- Gráfico de Scores (PC1xPC2).....	25
Figura 7- Gráfico de Loadings PC1.....	26
Figura 8- Gráfico de Loadings PC2.....	27
Figura 9- Espectro das 21 amostras de feijão in natura.....	28
Figura 10- Espectro da primeira derivada.....	29
Figura 11- Gráfico de Scores (PC1xPC2).....	30
Figura 12- Gráfico de Loadings PC1.....	31

Sumário

INTRODUÇÃO	13
REVISÃO DE LITERATURA.....	18
METODOLOGIA	22
1. Equipamentos	22
2. Análise de fibras extraídas.....	22
a. Aquisição das amostras de feijão comercial	22
b. Método utilizado na extração das fibras.	22
c. Pastilhamento.....	22
d. Aquisição dos espectros.....	22
3. Análise dos grãos <i>in natura</i>	22
a. Preparação das amostras	22
b. Pastilhamento.....	23
c. Aquisição dos espectros.....	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
1.1. Fibras extraídas	23
1.2. Feijão <i>in natura</i>	28
CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

INTRODUÇÃO

O feijão é um alimento amplamente produzido em várias partes do mundo e o Brasil não fica de fora, além de ser um grande produtor também é um dos maiores consumidores. É um dos alimentos mais antigos estando presente em vários episódios da história, como na antiga Tróia, onde ruínas revelam que este era o alimento favorito dos guerreiros, ou ainda na Grécia e no antigo Egito onde eram cultivados e cultuados como símbolo da vida. Os primeiros vestígios dessa cultura remontam a 10.000 anos, achados arqueológicos são indícios de que o feijão comum teria sido domesticado (estudos feitos a cerca de uma espécie de planta para futura reprodução) na região do Peru mais precisamente no sítio Guitarrero, sendo portanto domesticado na América do Sul e levado até a América do Norte (EMBRAPA, 2000).

Atualmente as sementes das leguminosas como os grãos de feijão, por exemplo, têm sido muito recomendadas nutricionalmente, pois além de muito nutritivos ajudam na prevenção de certas doenças como câncer, obesidade, diabetes e doenças cardiovasculares. Essas leguminosas são vistas como um alimento funcional, por serem nutritivos e fornecerem grande quantidade de carboidratos, proteínas e fibras alimentares além de significativas quantidades de vitaminas e minerais (CAPPA, KELLY, NG, 2018).

Para a comercialização dessa leguminosa existem processos importantes, como a secagem e o armazenamento, a secagem dos alimentos é o processo que mais contribui para a conservação dos grãos e de sua qualidade, pois, ocorre a eliminação de uma parte da água diminuindo assim a ação biológica e as mudanças que possam ocorrer durante o armazenamento (CAMICIA; et al, 2015).

O armazenamento inadequado das leguminosas pode acarretar na aquisição de um defeito de textura que pode ser definido como uma rigidez adquirida pelos grãos e uma dificuldade no cozimento, este efeito também é conhecido como “Hard to Cook (HTC)”, ou “difícil de cozinhar”. Este armazenamento inadequado corresponde à armazenagem a longos períodos de tempo com condições de alta temperatura e umidade relativa. O HTC também gera um decaimento do valor nutricional do grão, desde o período de cozimento ser maior além de perda de

vitaminas solúveis em água e uma atenuação da qualidade proteica. Algumas das explicações propostas para este comportamento são as ocorrências de hidrólise de fitatos e desmetoxilação de pectinas com a conseqüente formação de pectatos insolúveis, e a formação de pontes fenólicas entre polissacarídeos de parede celular (MUJICA; et al, 2015).

Um dos componentes mais importantes dos grãos de feijão são as fibras dietéticas ou fibras alimentares, elas são consideradas como a porção das plantas que são comestíveis, porém resistentes a enzimas digestivas. As fibras apresentam um grande efeito positivo na saúde ajudando a prevenir doenças crônicas – degenerativas não transmissíveis, como diabetes, obesidade e até o câncer. Acredita-se que esse efeito benéfico se deve á quantidade de nutrientes, incluindo vitaminas e minerais. Os alimentos ricos em fibras dietéticas são compostos de aproximadamente dois terços de fibra insolúvel e um terço de fibra solúvel, este é o caso, por exemplo, dos grãos de feijão (LATTIMER; HAUB, 2010).

As fibras alimentares ou fibras dietéticas podem ser subdivididas em dois grupos o das fibras solúveis e o das fibras insolúveis, essa subdivisão se deve ao fator da solubilidade em água, os principais componentes das fibras são polissacarídeos como a celulose, hemicelulose, pectina e lignina entre outros carboidratos (FENDRI; et al, 2016).

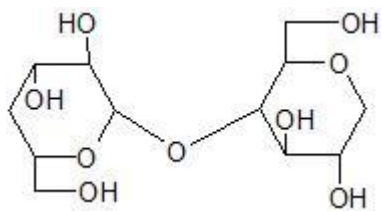


Figura 1: Estrutura da Celulose

Fonte: Autoria própria

Os componentes da fibra causam efeitos fisiológicos diversos no organismo, a fibra solúvel é facilmente fermentada pelo intestino e com isso produz ácidos graxos como, por exemplo, o propionato e o acetato, esses ácidos graxos desempenham papéis importantes no organismo melhorando o fluxo sanguíneo, diminuindo o pH entre outros. Já as fibras insolúveis não possuem um alto grau de fermentação, porém estas retém uma maior quantidade de água que as fibras solúveis, desta forma também auxiliam no funcionamento do organismo aumentando o volume fecal e a frequência de evacuação prevenindo a ocorrência de constipação e câncer de

cólon. É recomendada a ingestão diária de cerca de 20 a 30 gramas de fibra para prevenir o câncer de cólon e do coração. O feijão é um grande aliado, pois quando comparado aos cereais ou a algumas hortaliças ele apresenta um maior teor de fibra (LONDERO; et al, 2009).

Devido à quantidade de problemas que podem ser encontrados na produção e comercialização desta leguminosa, torna-se importante uma análise da qualidade dos grãos disponíveis no comércio, algumas das técnicas que podem ser utilizadas nesse tipo de análise incluem a espectroscopia RAMAN, infravermelho próximo e a Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Sendo que esta última vem sendo bastante utilizada para análise de produtos alimentícios, isso se deve entre outros ao fato de serem técnicas precisas, de baixo custo, requerer uma pequena quantidade de amostra e por permitir determinação rápida e simultânea de vários analitos, com pouco preparo das amostras (ELZEY; POLLARD; FAKAYODE, 2016).

Quase todos os compostos químicos sejam eles orgânicos ou inorgânicos que possuam ligações covalentes, absorvem radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético (SKOOG).

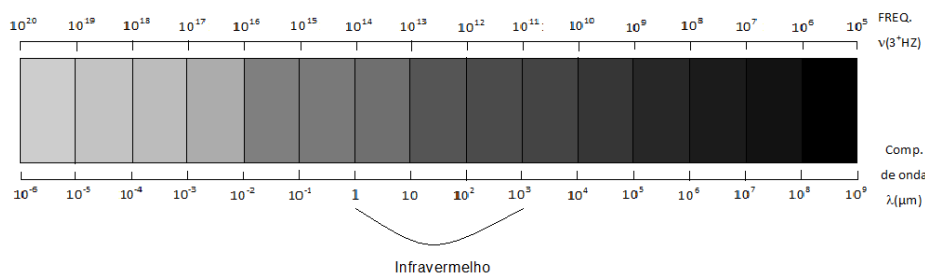


Figura 2: Espectro eletromagnético

Fonte: Autoria própria

Para que uma molécula absorva a radiação infravermelha são necessárias algumas condições, e somente sob estas, a radiação poderá interagir com a molécula. São elas: Deve durante o movimento vibracional ou rotacional, possuir uma variação em seu momento de dipolo, ou seja, a radiação infravermelha se restringe a moléculas com pequenas discrepâncias entre os diversos movimentos. Possuir frequência de vibração natural exatamente igual a da radiação, propiciando assim a absorção da radiação e uma alteração da vibração da molécula (HOLLER; 2009).

Através da radiação absorvida pela molécula os movimentos vibracionais das ligações são amplificados. Essa vibração é quantificada e reproduzida na forma de um espectro com uma série de bandas, essas bandas correspondem às mudanças de nível de energia vibracional das moléculas. As posições das bandas no espectro são apresentadas em número de ondas. Cada uma dessas bandas e seus respectivos comprimentos de onda evidenciam a presença de um grupo funcional da molécula analisada (PAVIA, 2013).

O infravermelho médio, região de interesse deste trabalho é um dos instrumentos mais importantes na identificação de estruturas de espécies orgânicas. O uso deste sistema de análise se iniciou no final de 1950, com a criação de espectrofotômetros de menor custo e simples operação, diminuindo o tempo para determinações estruturais e análises qualitativas. A identificação de compostos orgânicos através de um espectro é realizada em duas etapas. Primeiramente, determinam-se os grupos funcionais cuja presença é mais provável, analisando a região de frequência de grupos presente na faixa de radiação de aproximadamente 3600 cm^{-1} à 1250 cm^{-1} , ou analisando uma tabela de correlação que representa mais detalhadamente as frequências de grupo. Posteriormente deve-se comparar o espectro analisado com os espectros dos compostos encontrados anteriormente em sua forma pura (HOLLER, 2009).

A simples inspeção ou interpretação dos espectros de infravermelho não são suficientes, em muitos casos, para determinação da composição, similaridade ou diferenças em grãos. Atualmente esta técnica tem sido muito utilizada em conjunto com as ferramentas quimiométricas como a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA). A grande quantidade de dados gerados nos laboratórios de análise requer o uso de ferramentas adequadas para interpretação dessas informações, conseqüentemente, as ferramentas quimiométricas associada às ferramentas de estatística multivariada supre a necessidade de interpretação desses dados (YOPLAC; et al, 2019).

O primeiro passo para uma análise quimiométrica é a organização dos dados experimentais na forma de uma matriz de dados. A partir daí, caso necessário, os dados devem passar por um pré-tratamento, cujo objetivo é eliminar ou diminuir as variações indesejáveis que possam comprometer os resultados. O pré-tratamento é dividido em duas partes, a transformação que se aplica às linhas da matriz que por

sua vez correspondem às amostras, e o pré-processamento que se aplica às colunas da matriz que correspondem às variáveis (FERREIRA, 2015).

Existem vários métodos de transformação, porém trataremos das técnicas de correção da linha de base pelo método da primeira derivada. A primeira derivada se aplica quando a linha de base possui um deslocamento constante positivo ou negativo em comparação ao zero de absorbância, causado por um erro instrumental e/ou de amostragem. Após esta transformação obtém-se um espectro deslocado no sentido do zero de absorbância, devido ao fato da primeira derivada de uma constante ser zero. Após ser realizada a transformação, aplicam-se as técnicas de pré-processamento como a centragem dos dados na média, que é a transformação de cada um dos eixos em seus respectivos valores médios. Para isso determina-se a média de cada coluna da matriz e posteriormente o valor médio encontrado e subtraído de cada um dos valores da mesma coluna (FERREIRA, 2015).

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica multivariada que permite a conversão de um grupo de variáveis correlacionadas, num agrupamento menor e não correlacionadas, mantendo a maior parte das informações originais, sendo assim a PCA propicia a redução de massa de dados, sem grandes perdas de informações. A PCA tem como objetivo reduzir a extensão do espaço de um conjunto de dados, projetando-os em um espaço de menor dimensão, preservando as relações entre amostras. A técnica também agrupa os elementos da pesquisa de acordo com suas características e similaridades (HONGYU, 2015)

Sendo assim o presente trabalho pretende através da utilização das técnicas de análise por infravermelho médio e quimiometria avaliar as informações químicas da composição dos grãos de feijão *in natura* assim como de suas fibras insolúveis isoladas.

REVISÃO DE LITERATURA

No trabalho de SASSO, 2016, foi realizada a análise das características morfológicas dos grãos de feijão, para que posteriormente se realizasse a caracterização dos genótipos de feijão, já que diferentes tipos de feijão possuem composição química também diferente, devido ao fato de que as condições ambientais sob as quais o grão é cultivado contribuírem para essa diferenciação.

Para a realização da caracterização dos genótipos de feijão foram utilizadas as seguintes metodologias: primeiramente utilizou-se a análise biométrica, colorimetria e por fim a espectroscopia no infravermelho médio, em conjunto com as análises estatísticas como análise de fator, de agrupamento, análise de componentes principais, análise de correlação e análise de regressão múltipla.

Como resultados obteve-se na análise de correlação para biometria e análise de regressão múltipla que a massa dos grãos de feijão possui grande influencia dos fatores comprimento, largura e espessura. Os 20 espectros obtidos apresentaram bandas em comprimentos de onda aproximados, este fato aponta para a possibilidade de que os genótipos apresentem a mesma composição química, além disso foi possível a identificação de alguns grupos funcionais característicos dos componentes da leguminosa como por exemplo, as bandas presentes na região de 3400-3200 cm^{-1} são características da função orgânica amina secundária e estas podem ser associadas ao aminoácido prolina. Com a ACP foi possível verificar uma aproximação entre os genótipos analisados, devido a composição ser a mesma, variando apenas na intensidade em que ocorrem (SASSO, 2016).

ROSSI, 2015 realizou análises utilizando a espectroscopia no infravermelho médio e próximo, Análise de Componentes Principais (PCA), foram também desenvolvidos modelos de calibração multivariada por Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Agrupamentos Hierárquicos Aglomerativos (AHA) em amostras de grãos e farinha de trigo (SASSO, 2016).

Foram analisadas 85 amostras de grão e 85 amostras de farinha de trigo. 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 (SASSO, 2016).

Dos 8 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 R² de validação acima de 0,77. Dois modelos (FN e W) apesar de terem bons R², 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, R² de 0,94, RMSEC de 0,11 e RMSEV de 0,26, porém o conjunto de dados espectrais não foi representativo da amostra. 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. Contudo os modelos de MIR e NIR, não são adequados para a quantificação dos teores de FN e W (SASSO, 2016).

Assim como no trabalho de SASSO, 2016, no presente trabalho de TAVARES, 2012 foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho médio associada a métodos quimiométricos na identificação de adulterações no café tipo riado, torrado e moído e na determinação do limiar de detecção dos adulterantes: casca, milho e palha melosa na bebida café.

Foram utilizados grãos de café arábica classificados como bebida riada, foi então realizada a torração no ponto padrão médio escuro e a moagem em granulometria fina, em seguida as amostras passaram por peneiras de 20 *mesh*. Para as análises no IV foram preparadas misturas de café com 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% e 50% de cada adulterante, que foram analisadas separadamente. Foram analisadas no IV médio na região de 600 a 4000 cm^{-1} . Posteriormente os dados obtidos foram submetidos a Análise de Componentes Principais (ACP) e Regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) (TAVARES, 2012).

Na avaliação dos espectros obtidos não foi possível identificar diferenças entre as amostras desta forma partiu-se para a PCA, que mostrou resultado satisfatório apenas para as amostras adulteradas com milho, pois houve um agrupamento das mesmas. A análise dos modelos de discriminação por classes de amostras mostra que o modelo mais robusto foi o obtido para amostras adulteradas com milho, apresentando porcentagem de acerto alta para a calibração, validação cruzada e baixo percentual de acerto para o teste Y- randomization (TAVARES, 2012).

O trabalho de FERREIRA, 2013 seguindo os trabalhos anteriores utilizou-se da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) juntamente com as técnicas quimiométricas para avaliação e previsão de parâmetros de qualidade dos grãos de soja e quinoa.

Foram utilizadas 40 amostras, que previamente foram secas em estufa a 40°C por 24h e avaliadas quanto aos teores de referência para umidade, lipídios, cinzas e proteínas. Os espectros das 40 amostras de farinha de soja foram obtidos na região do infravermelho médio e próximo por refletância difusa. Os espectros foram pré-processados pela combinação de vários tratamentos matemáticos: primeira e segunda derivadas, transformação padrão normal de variação e todos os dados espectrais foram centrados na média (MC) antes da calibração, por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). O número de variáveis latentes do PLS foi determinado por validação cruzada (FERREIRA, 2013).

Analisando os espectros MIR e NIR foi possível observar que ambos apresentaram grupos funcionais característicos aos conteúdos de umidade, proteínas, lipídios e carboidratos. Destacando-se a faixa de 5200 e 5100 cm^{-1} (O-H) do espectro de NIR, e no espectro de MIR destacam-se os grupos C-O, $\nu\text{C-C}$ e C-O-H. Os valores de erro de calibração, validação cruzada e previsão foram baixos e o coeficiente de determinação tanto para MIR quanto para NIR foram próximos. De modo geral, o erro relativo foi baixo tanto para modelos gerados com o NIR como para MIR, entretanto, os resultados sugerem o uso de NIR para previsão de lipídios e o uso de MIR para proteínas, cinzas e umidade (FERREIRA, 2013).

O trabalho de FERREIRA, 2017 também utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho médio e próximo objetivou a aplicação da redução

de dimensionalidade em dados obtidos para estimar teores de 11 nutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S, Cu, Mn, Fe, Zn e B) em grãos e folhas de soja, propondo também modelos de regressão.

Foram utilizadas 231 amostras de folhas de soja e 285 de grãos de soja coletadas durante o ano agrícola de 2013-2014. O Nitrogênio (N) foi extraído através de digestão sulfúrica e determinado pelo método semi-micro-Kjeldahl. As análises de Fósforo (P) por meio de digestão nítrico-perclórica e determinação por espectroscopia de absorção molecular, Potássio (K) por fotometria de chama, Enxofre (S) através de turbidimetria do sulfato de bário, Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn) por espectroscopia de absorção atômica e o Boro (B) foi extraído por incineração e determinado por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método da azometina H (FERREIRA, 2017).

Na obtenção dos espectros de NIR foram utilizadas 40 ml de amostras já para os espectros de MIR foram confeccionadas pastilhas utilizando as quantidades de 0,1 g de KBr e 0,001 g de amostra de folha para cada pastilha, prensadas por 5 minutos e analisadas em um comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Posteriormente uma base de dados foi elaborada, seguida de uma seleção de atributos e a determinação dos modelos de regressão (FERREIRA, 2017).

A partir das análises NIR e MIR para folhas foram obtidas correlações acima de 0,70 para os nutrientes salvo Ca e B. A espectroscopia NIR foi satisfatória para N (0,7), P (0,93), K (0,92), Mg (0,7), S (0,88) e Mn (0,8), sendo mais adequada para os nutrientes P, K e S. Já por espectroscopia MIR foi satisfatória para Cu (0,85), Fe (0,83) e Zn (0,85), possuindo capacidade preditiva similar para estes três nutrientes. A estimativa de teores de nutrientes em grãos por espectroscopia NIR foi eficaz para N (0,72), P (0,85), K (0,77), Ca (0,77) e S (0,84). A estimativa de teores de nutrientes em grãos por espectroscopia MIR não foi satisfatória para nenhum nutriente. A redução de dimensionalidade resultados obtidos em folhas de soja levou aos elevados índices de correlação ($r > 0,85$) para P, K e S. Já para estimativa dos nutrientes em grãos de soja a redução possibilitou que tais estimativas tenham sido satisfatórias ($r > 0,70$), exceto para N (FERREIRA, 2017).

METODOLOGIA

1. Equipamentos

Estufa (Nova Ética®), almofariz e pistilo de ágata, balança analítica SHIMADSU® AUY 220, dessecador, tecido TNT, Autoclave, Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), ácido sulfúrico H₂SO₄(Alphatec®), Brometo de potássio KBr (Dinâmica), acetona, espectrômetro de absorção no infravermelho (IRAffnity-SHIMADZU®).

2. Análise de fibras extraídas

a. Aquisição das amostras de feijão comercial

As amostras de feijão utilizadas neste estudo foram adquiridas nos pontos comerciais das cidades de Ceres, Carmo do Rio Verde e Itapaci. Foram selecionados feijões de variadas cores e tipos.

b. Método utilizado na extração das fibras.

A extração das fibras insolúveis se deu através da determinação por detergente ácido proposta por Souza, G. B. et al. (1999).

c. Pastilhamento

No preparo das pastilhas de fibra foram utilizadas 30 mg de KBr (grau analítico) previamente seco em estufa por 1 hora a uma temperatura de 100°C e 5,0 mg de amostra das respectivas fibras. Após homogeneização da amostra com KBr a massa resultante foi uniformemente distribuída em um pastilhador e levada para prensagem por 10 minutos, a uma pressão de 80KN, para garantir uma uniformidade em todas as pastilhas preparadas.

d. Aquisição dos espectros

A aquisição dos espectros de infravermelho foi realizada em triplicata, cada uma com 25 leituras no modo absorbância.

3. Análise dos grãos *in natura*

a. Preparação das amostras

As amostras de feijão foram primeiramente trituradas com a utilização de um liquidificador, posteriormente foram peneiradas para separação das menores partículas.

b. Pastilhamento

Para a preparação das pastilhas foram utilizadas 100 mg de KBr (grau analítico) previamente seco em estufa a 100°C por 1 hora e 5,0 mg das amostras de feijão. Após homogeneização a massa resultante foi distribuída uniformemente em um pastilhador e levada para prensagem por 10 minutos a uma pressão de 80KN.

c. Aquisição dos espectros

Os espectros de infravermelho foram obtidos em triplicata, para cada pastilha foram realizadas 25 leituras no modo absorbância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.1. Fibras extraídas

Os resultados apresentados na figura 1 são da quantificação de fibra insolúvel após a extração com detergente ácido. O teor de fibra insolúvel obtido variou de 0,020g (100g/Kg de amostra) a 0,045g (225g/Kg de amostra). O trabalho de ALMEIDA, 2018, apresenta a determinação de fibra em detergente ácido (FDA) em grãos de milho. Nesse trabalho foi obtida uma média de 2,78g de massa de fibra com um valor de Erro Padrão da Média (EPM) de 0,37. Podemos também comparar esses resultados aos valores publicados pela Universidade de São Paulo na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA), que encontraram 20,4g/100g de amostra de feijão comum, bem próximo ao encontrado no presente trabalho.

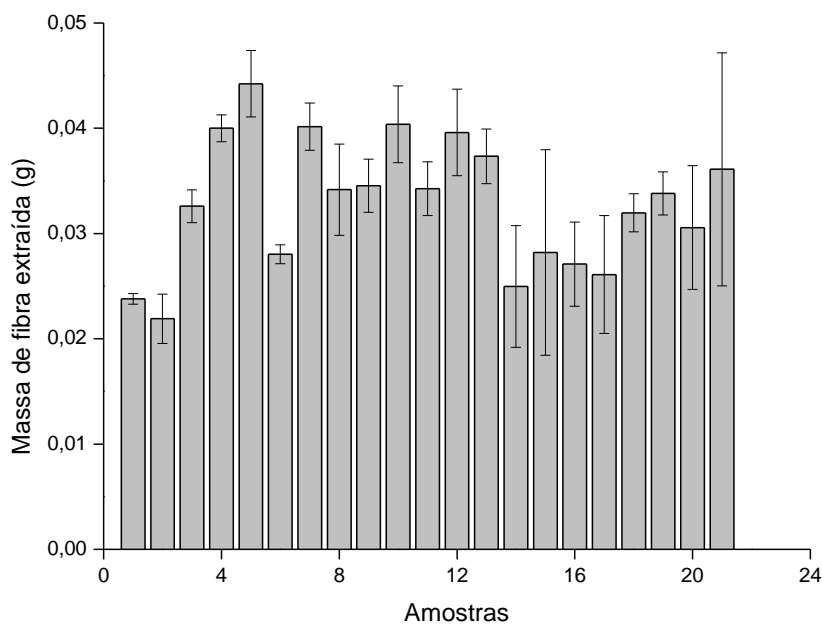


Figura 3: Massa das fibras extraídas

Fonte: Autoria própria

A figura 2 apresenta os espectros de FTIR das 18 amostras de fibras extraídas. As diferenças entre os valores de absorvância, observados entre os espectros, nos picos observados para os grupos funcionais presentes, devore de efeitos relacionados ao preparo das pastilhas, mesmo com as amostras sendo submetidas a igual metodologia para prensagem.

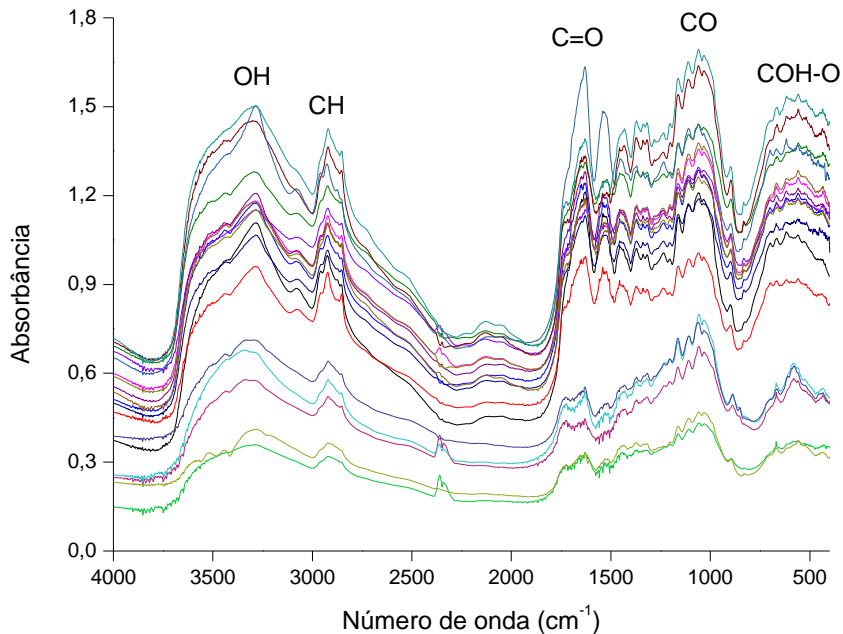


Figura 4: Espectro das 18 amostras

Fonte: Autoria própria

Neste conjunto de espectros obtidos é possível identificar alguns grupos funcionais importantes na composição das fibras insolúveis extraídas. Entre os grupos, temos: em $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ um estiramento de média intensidade na ligação ($\nu\text{O-H}$) de fenóis, em λ de $2960-2840\text{ cm}^{-1}$ função orgânica P-O-CH_3 vibração de alongamento simétrico na ligação ($\nu\text{C-H}$); λ $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ saturação de ácido dicarboxílico na ligação ($\nu, \text{F}, \text{C=O}$); λ $1246-1172\text{ cm}^{-1}$ alongamento de ($\nu\text{C-O}$) Diaril Éter; λ $955-875\text{ cm}^{-1}$ deformação fora do plano de média intensidade na ligação ($\delta\text{O-H}$) (ABRAHAM; et al, 2010).

A simples inspeção e interpretação dos espectros, não permite a observação de similaridades ou diferenças mínimas entre os espectros. Devido a isso, a aplicação de ferramentas quimiométricas surge como uma boa ferramenta, a ser aplicada. Após sua obtenção, os espectros são submetidos a uma etapa de pré-tratamento. O pré-tratamento de dados é subdividido em pré-processamento e transformação. O método de pré-processamento aplicado foi a primeira derivada.

Esta ferramenta matemática reduz o deslocamento da linha de base ajustando-a em torno do zero de absorbância evidenciando ainda mais os sinais de interesse, que ficam afastados do eixo zero (FERREIRA, 2015).

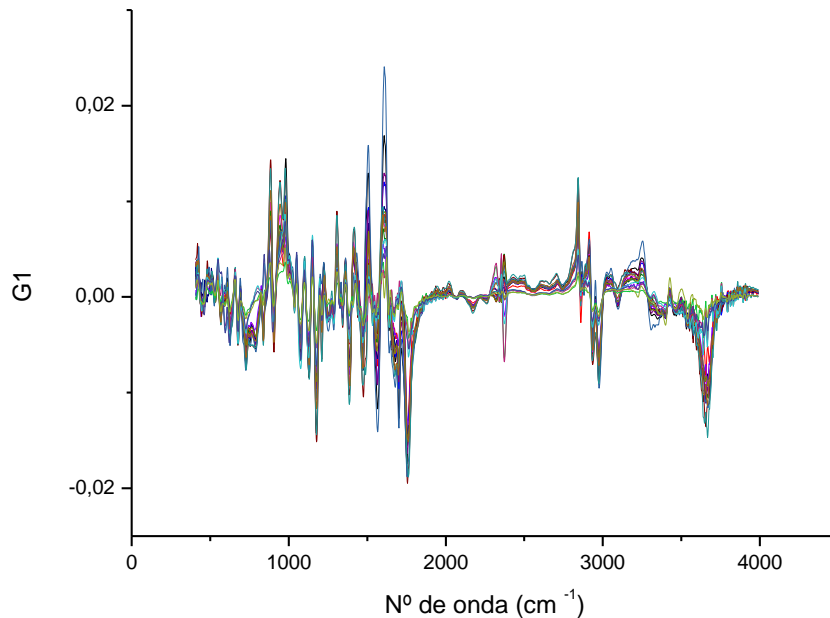


Figura 5: Primeira derivada

Fonte: Autoria própria

Outro tipo de pré-processamento aplicado é a centragem dos dados na média, que nada mais é do que extrair a média de cada uma das colunas da matriz e depois subtraí-lo de cada um dos valores desta mesma coluna, sendo assim ocorre um deslocamento dos eixos para seu respectivo valor médio, mantendo a estrutura dos dados e evidenciando as diferenças nas intensidades das variáveis (SOUZA; POPPI, 2012).

Após a aplicação das ferramentas de pré-processamento, os dados foram submetidos ao uma Análise de Componentes Principais (PCA). Realizada a PCA, tem-se a informação dos dados apresentados em dois tipos de valores (apresentados nas figuras 4, 5 e 6) distintos, os scores (Figura 4) e os de loadings (Figuras 5 e 6). O uso da PCA possibilita reduzir a extensão do espaço de um conjunto de dados, projetando-os em um espaço de menor dimensão, preservando as relações entre amostras. O uso da PCA torna possível verificar similaridades entre amostras, assim como diferenças que não seriam possíveis de serem observadas, em uma simples análise visual dos espectros (HONGYU, 2015).

Na figura 4 são plotados os valores de scores (PC1 *versus* PC2). Esse tipo de gráfico apresenta agrupamentos de amostras, segundo a variação de suas características químicas em um espaço bi ou tri dimensional, ou seja, se as amostras possuem alguma similaridade, elas estarão agrupadas e distantes das demais amostras que apresentarem diferenças. O gráfico de scores da PCA realizada apresenta quatro agrupamentos de amostras.

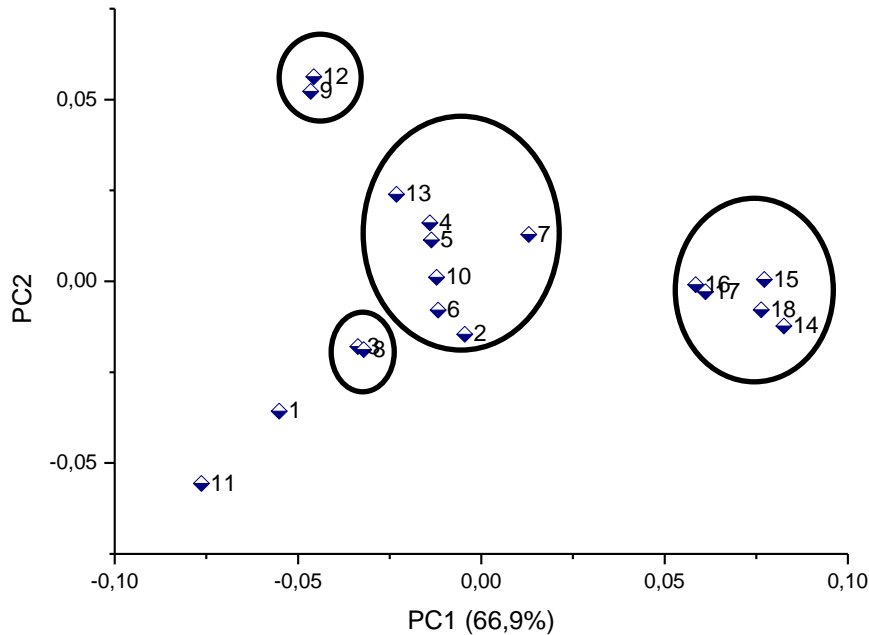


Figura 6: Gráfico de Scores (PC1 x PC2)

Fonte: Autoria própria

O primeiro grupo onde estão presentes as amostras 9 e 12 estando agrupadas devido a classe dos grãos de feijão, nessas duas amostras serem a mesma. Já no agrupamento que contem as amostras 2, 4, 5, 6, 7, 10 e 13, as amostras 4, 5, 7 e 10 apresentam valores de massa de fibra extraída similares, em torno de 0,04g. As amostras 2 e 6 apresentaram massa de fibra extraída de 0,02g, justificando suas posições no gráfico. Já a amostra 13, apresenta massa de fibra diferente das demais amostras, sendo 0,03 g, o que a coloca isolada em relação as demais. O agrupamento formado pelas amostras 14, 15, 16, 17 e 18 formou-se, pois segundo MARQUEZI, 2013 e SILVA, 2011 os feijões carioca, preto e branco apresentam teores aproximados de Carboidratos e lipídeos. Por fim temos o agrupamento que possui uma separação das amostras 3 e 8 justificado pelo teor de fibra insolúvel extraída que é de 0,03.

As figuras 5 e 6 apresentam os valores de loadings para PC1 e PC2, em função da região do espectro. Os valores de loadings apontam qual ou quais partes, do espectro de infravermelho, possui maior “peso” na separação entre amostras, observada no gráfico de scores. Onde se tem as semelhanças e diferenças entre as amostras apresentadas. Segundo FERREIRA, 2015, este gráfico é confeccionado a partir de um novo conjunto de variáveis em menor número conhecidas como Componentes Principais (PC's), que contém a informação dos dados originais. É possível representar quase toda a informação original utilizando somente algumas PC's. Na PCA realizada as duas primeiras PC's explicam juntas, aproximadamente 86% das informações do espectro original.

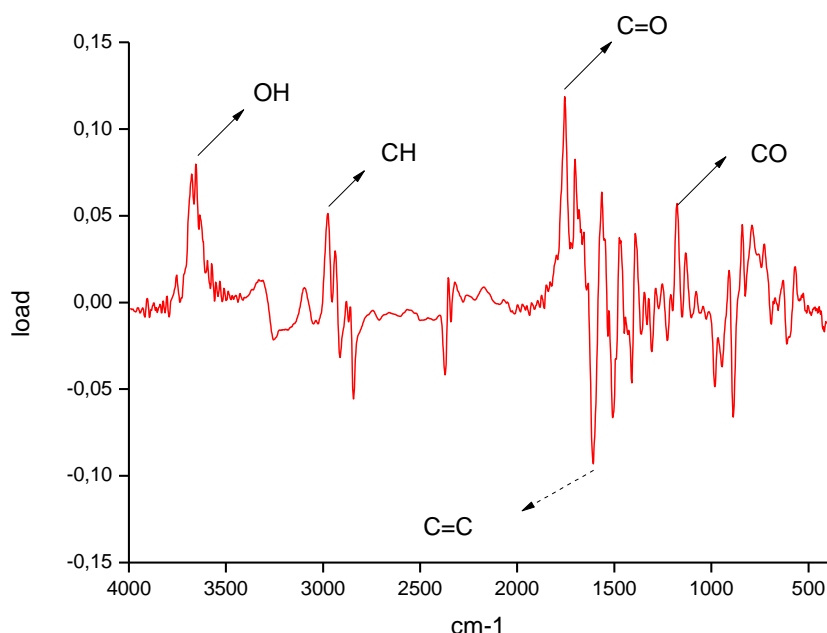


Figura 7: Gráfico de Loadings PC1

Fonte: Autoria própria

A interpretação dos valores de loadings *versus* números leva a identificação de algumas funções orgânicas que apontam para a composição química da amostra analisada. Na figura 5 pode-se destacar a presença de uma (ν O-H) na faixa de número de onda $3650-3600\text{ cm}^{-1}$, temos uma vibração de alongamento da ligação (ν C-H) na faixa de $2840-2960\text{ cm}^{-1}$, em λ de $1700-1740\text{ cm}^{-1}$ uma saturação de ácido dicarboxílico ($\nu, \text{F}, \text{C}=\text{O}$), em $\lambda 1600-1475\text{ cm}^{-1}$ estiramento de média intensidade da ligação ($\nu, \text{m}, \text{C}=\text{C}$) de aromáticos, $\lambda 1172-1246\text{ cm}^{-1}$ alongamento de (ν C-O) em um diaril éter (LOPES; FASCIO, 2004).

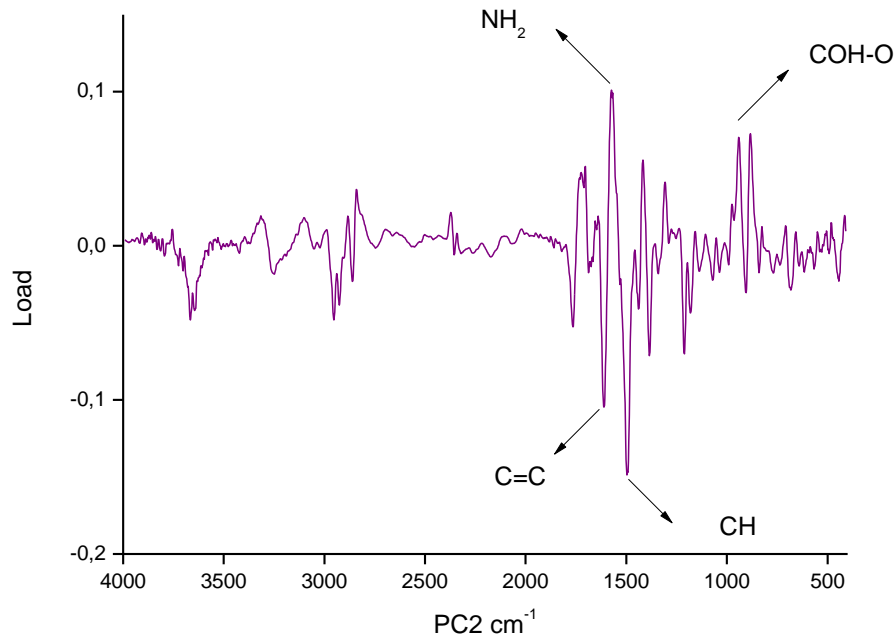


Figura 8: Gráfico de Loadings PC2

Fonte: Autoria própria

Na figura 6 também podemos descrever algumas funções orgânicas como no comprimento de onda de $1606-1759\text{ cm}^{-1}$ característico de estiramento de média intensidade da ligação ($\nu, m, C=C$) de aromáticos, $\lambda\ 1590-1550\text{ cm}^{-1}$ temos uma banda média a forte característica de NH_2 com deformação angular simétrica no plano de ($\delta, m, N-H$); $\lambda\ 1490\text{ cm}^{-1}$ vibração de deformação no plano de um ($\delta C-H$), $\lambda\ 955-875\text{ cm}^{-1}$ vibração de deformação fora do plano de um ácido carboxílico média intensidade na ligação ($\delta, m, O-H$) (LOPES; FASCIO, 2004).

1.2. Feijão *in natura*

A figura 7 apresenta o gráfico contendo os espectros médios de todas as amostras, nele é possível identifica algumas funções orgânicas que caracterizam a composição química do feijão, incluindo a composição de fibras solúveis e insolúveis. Na faixa do comprimento de onda de $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ podemos identificar um ($\nu O-H$) de fenóis que estica a ligação; em $\sim 2840-2960\text{ cm}^{-1}$ identifica-se uma ligação ($\nu C-H$) com vibração de alongamento simétrico característico em $P-O-CH_3$; em 1606 cm^{-1} ($\nu, m, C=C$) de aromáticos com estiramento de média intensidade; 1560 e 1350 cm^{-1} ($\delta N=O$) deformação axial assimétrica e simétrica respectivamente; $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ ($\nu C-O$) de álcoois e fenóis $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ álcool terciário, resultados encontrados também por SASSO, 2016, que também caracterizou a possível origem dessas funções orgânicas (LOPES; FASCIO, 2004).

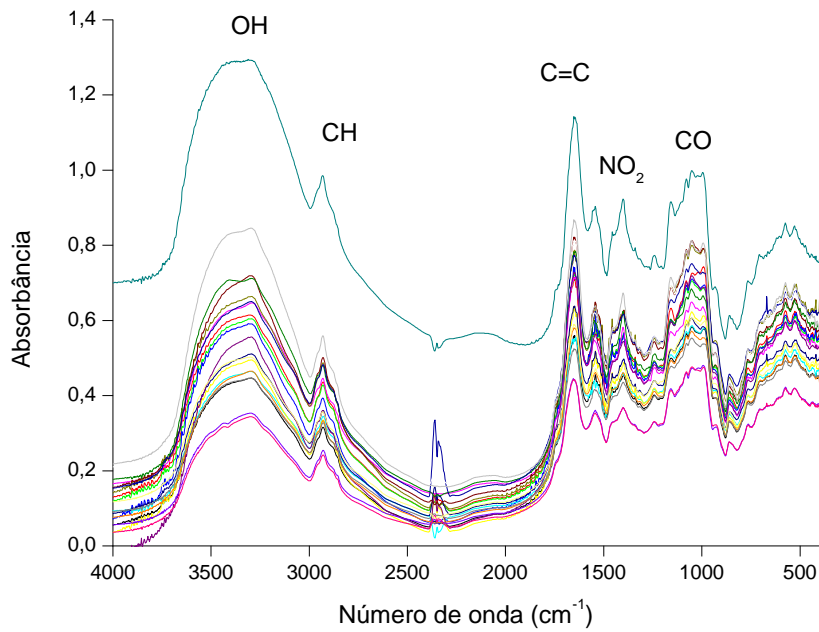


Figura 9: Espectros das 21 amostras

Fonte: Autoria própria

A figura 8 representa o gráfico obtido após a aplicação da 1ª derivada, que acentuou a linha de base em torno do zero de absorbância, já que a primeira derivação de uma constante resulta em zero.

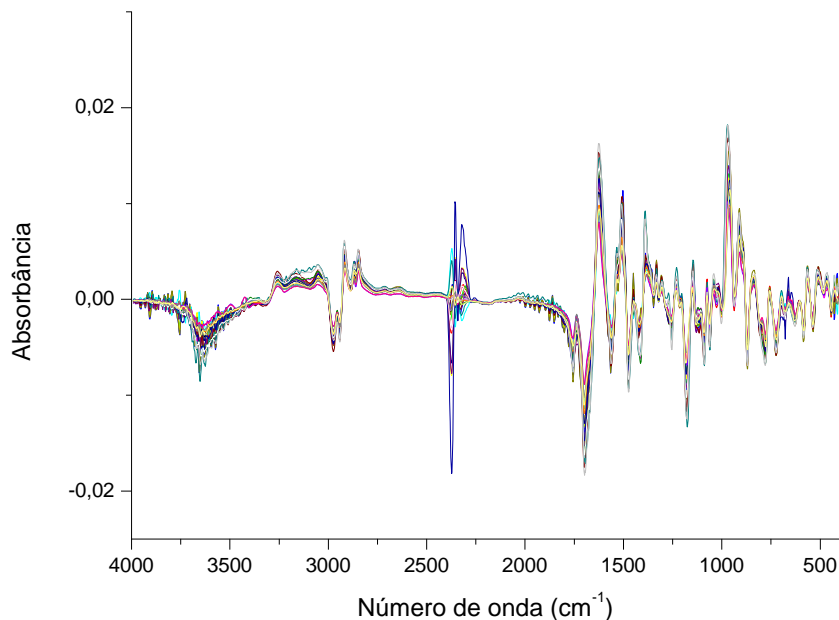


Figura 10: Primeira Derivada

Fonte: Autoria própria

Após a aplicação da primeira derivada foi aplicado também a centragem dos dados na média, que faz com que uma substituição dos eixos por seus valores

médios ocorra, mantendo assim a estrutura dos dados e evidenciando as intensidades das variáveis.

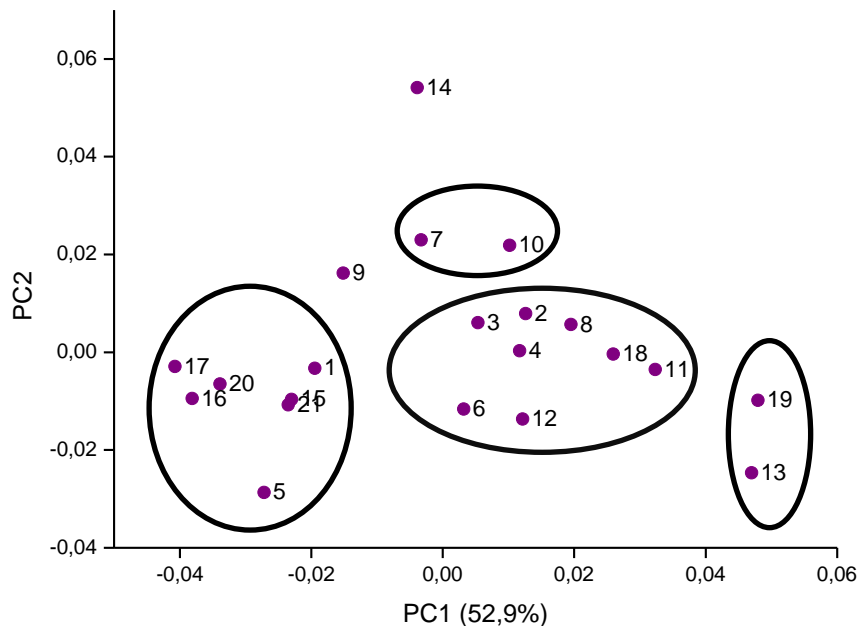


Figura 11: Gráfico de Scores (PC1xPC2)

Fonte: Autoria própria

Após todas as etapas de pré-tratamento aplicou-se a PCA aos dados. Novamente, os valores de scores obtidos, podem ser expressos em um gráfico bi ou tri dimensional, no qual estarão agrupadas as amostras analisadas, de acordo com suas características químicas comuns, acentuando também as diferenciações entre as mesmas.

Na figura 11 observou-se a formação de alguns agrupamentos entre as amostras, cada um deles apresentando uma correspondência entre elas. As amostras 2, 3, 8, 11 e 18 são de feijões beges e rajados desta forma segundo (MESQUITA; et al, 2007) possuem altos teores de Proteína Bruta (PB) e as amostras 6 e 12 são do mesmo tipo de feijão (branco), sendo também da mesma classe, além de possuírem baixos teores de PB incluindo também as amostras 10 e 4. Já o agrupamento formado pelas amostras 7 e 9 possui como correlação a classe. O agrupamento formado pelas amostras 1, 15, 5, 21, 20, 16 e 17 possuem três grupos distintos sendo eles: amostras 1 e 15 estão próximas por serem do mesmo tipo de feijão (carioca), as amostras 5 e 21 também se aproximaram devido a pertencerem ao mesmo tipo de feijão (Preto), já as amostras 16 e 17 por serem dos tipos branco e preto respectivamente apresentam teores de PB baixos em relação

aos feijões rajados (MESQUITA, et al, 2007). As amostras 19 e 13 são dos tipos preto e carioca respectivamente, segundo MARQUEZI, 2013 esses tipos de feijão possuem altos teores de carboidratos e lipídeos, justificando a aproximação.

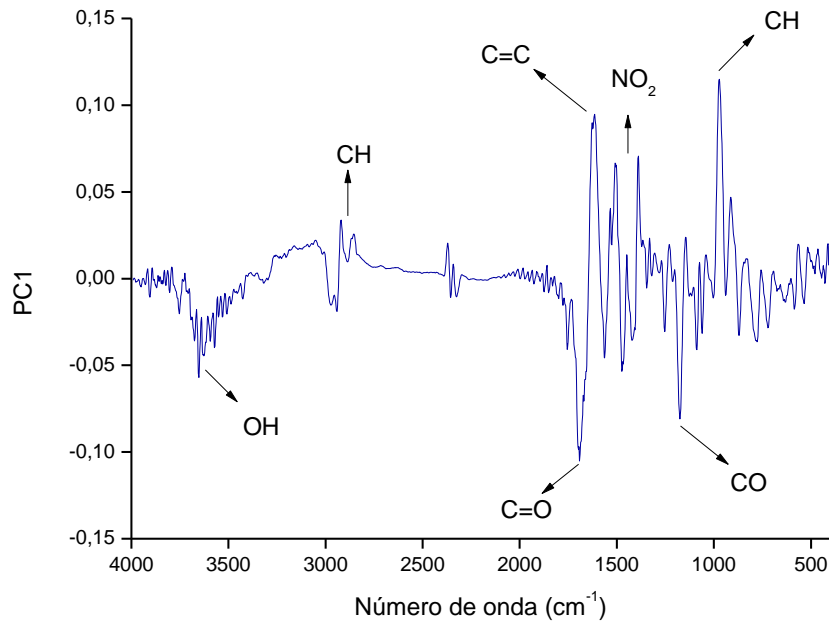


Figura 12: Gráfico de Loadings PC1

Fonte: Autoria própria

No gráfico de loadings é possível identificar algumas das funções orgânicas características da composição química do feijão, por exemplo, os grupos em destaque no gráfico, ele também tem a função de demonstrar quais partes do espectro são responsáveis pelas separações mostradas no gráfico de scores.

Neste gráfico também podemos identificar algumas funções orgânicas de interesse, algumas delas também foram encontradas por SASSO, 2016 como no comprimento de onda de $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ podemos identificar um ($\nu\text{O-H}$) de fenóis que estica a ligação; em $\sim 2840-2960\text{ cm}^{-1}$ identifica-se uma ligação ($\nu\text{C-H}$) com vibração de alongamento simétrico característico em P-O-CH_3 ; $\lambda 1680-1630\text{ cm}^{-1}$, ($\nu\text{C=O}$) de amidas não substituídas; em 1606 cm^{-1} ($\nu, m, \text{C=C}$) de aromáticos com estiramento de média intensidade; 1560 e 1350 cm^{-1} ($\delta\text{N=O}$) deformação axial assimétrica e simétrica respectivamente; $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-O}$) de álcoois e fenóis $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ álcool terciário e por fim temos um S-CH_3 com vibração de balanço de média intensidade em ($\delta\text{C-H}$) (LOPES; FASCIO, 2004).

CONCLUSÕES

A partir dos dados de fibras extraídas, uma comparação entre esses valores e os teores de fibra insolúvel extraída presentes na literatura, observou-se uma concordância. A partir da interpretação dos espectros obtidos, foi possível identificar a presença de funções orgânicas que caracterizam as estruturas químicas que compõem a fibra, como por exemplo, na região de número de onda de $3650-3600\text{cm}^{-1}$, há um estiramento de média intensidade na ligação ($\nu\text{O-H}$) de fenóis, em λ de $2960-2840\text{ cm}^{-1}$ função orgânica O-CH_3 vibração de alongamento simétrico na ligação ($\nu\text{C-H}$), λ $955-875\text{ cm}^{-1}$ deformação fora do plano de média intensidade na ligação ($\delta\text{O-H}$), grupos que estão presentes na estrutura da celulose um dos principais componentes das fibras.

Com a aplicação da PCA foi possível analisar as amostras de acordo com suas semelhanças, através da formação de grupos de amostras com características comuns como, por exemplo, o teor de fibra extraída, o tipo ou a classe. Também foi possível analisar as partes do espectro da fibra que é capaz de explicar essas semelhanças.

Na avaliação dos grãos *in natura* também foi possível identificar algumas funções orgânicas características da sua composição como, por exemplo, na região de $3650-3600\text{cm}^{-1}$ podemos identificar um ($\nu\text{O-H}$) de fenóis que estica a ligação; em $\sim 2840-2960\text{ cm}^{-1}$ identifica-se uma ligação ($\nu\text{C-H}$) com vibração de alongamento simétrico característico em P-O-CH_3 ; λ $1680-1630\text{cm}^{-1}$, ($\nu\text{C=O}$) de amidas não substituídas; 1560 e 1350 cm^{-1} ($\delta\text{N=O}$) deformação axial assimétrica e simétrica respectivamente; $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-O}$) de álcoois e fenóis $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ álcool terciário e por fim temos um S-CH_3 com vibração de balanço de média intensidade em ($\delta\text{C-H}$), de acordo com a literatura consultada todos os grupos encontrados caracterizam um componente do feijão.

Na análise da PCA dos grãos *in natura* também houve a formação de agrupamentos de amostras com características comuns, sendo classificadas principalmente em termos de classe e tipo. Na literatura verifica-se que essas similaridades também estão associadas a teores de proteína bruta, carboidratos e lipídeos.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, A. G. et al. **Aspectos probióticos y tecnológicos de las bacterias lácticas**. 1 ed. La Plata. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata, 2010.

CAMICIA, R. G. Da M. et al, Modelagem do processo de secagem de sementes de feijão-caupi, **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 28, n. 3, p. 206 – 214, jul. – set., 2015.

CAPPA, C., KELLY, J. D., NG, P. K. W., Seed characteristics and physicochemical properties of powders of 25 edible dry bean varieties, **Food Chemistry**, 253, 305–313, 2018.

ELZEY, B.; POLLARD, D.; FAKAYODE, S. O. Determination of adulterated nem and flaxseed oil compositions by FTIR spectroscopy and multivariate regression analysis. **Food Control**, Science Direct, 68, 303 e 309, 2016.

FENDRI, L. B., et al, Wheat bread enrichment by pea and broad bean pods fibers: Effect on dough rheology and bread quality. **LWT - Food Science and Technology**, 73 584 e 591, 2016.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações**. Campinas-Sp: Editora da Unicamp, 2015.

FERREIRA, D. S. **Aplicação de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade em soja e quinoa**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências de alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FERREIRA, P. H. **Redução da dimensionalidade para estimativa de teores de nutrientes em folhas e grãos de soja com espectroscopia no infravermelho**. 2017. Dissertação (Mestrado em Computação aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; **Princípios de análise instrumental**, 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Hongyu, K., Sandanielo, V. L. M., Junior, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S - Engineering and Science**, 5:1, 2016.

LATTIMER, J. M.; HAUB, M. D. Effects of Dietary Fiber and Its Components on Metabolic Health, **Nutrients**, 2, 1266-1289, 2010.

LONDERO, P. M. G. Genética dos teores de fibras insolúvel e solúvel em grãos de feijão. **Revista Ceres**, 56: 150-155, 2009.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

MARQUEZI, M. **Características físico-químicas e avaliação das propriedades tecnológicas do feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências dos alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MESQUITA, F. R. et al. Linhagens de feijão (*phaseolus vulgaris* l.): composição química e digestibilidade protéica. **Ciência agrotécnica**, Lavras, v. 31, n. 4, p. 1114-1121, jul./ago., 2007.

MUJICA, M. V.; GRANITO, M.; SOTO, N. Cambios microestructurales en los granos de *Phaseolus vulgaris* endurecidos. **Órgano Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición** Vol. 65 N° 2, 2015.

ORIGEM e história do feijoeiro comum e do arroz. Santo Antônio de Goiás: Embrapa arroz e feijão, 2000. Disponível em:
<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/164370/1/CNPAF-2000-fd.pdf>>
Acesso em: 30 out. 2019.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. tradução da 4ª edição norte americana, São Paulo-SP: CENGAGE Learning, 2013.

ROSSI, A. C de. **Análise espectroscópica de amostras de trigo por infravermelho médio FTIR e NIR e construção de modelos multivariados de calibração por PLS**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

SASSO, A. **Caracterização de genótipos de feijão por meio de análises de colorimetria, biometria e espectroscopia no infravermelho ftir**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

SILVA, F. L. Da. **Avaliação Físico-Química em grãos de diferentes variedades de Phaseolus Vulgaris L. in natura e germinados**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Vitória de Santo Antão, 2011.

SOLINO Antônio Jussie Da Silva, et al, Accumulation of phytoalexins in beans, soybeans and sorghum by fungal filtrates, **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 30, n. 4, p. 1073 – 1078, out. – dez., 2017.

SOUZA, A. M De; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte 1. **Química Nova**. São Paulo. Vol.35. no.1, 2012.

SOUZA, G. B. *et al.* Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. **Embrapa Pecuária Sudeste**, São Carlos. 21 p, 1999.

SPECTROSCOPIC tools. Disponível em: < <https://www.science-and-fun.de/tools/>> Acesso em 02 nov. 2019.

TABELA de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos.

Disponível em:

<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/340273/mod_resource/content/1/TABELA%20DE%20VALORES%20DE%20ABSOR%C3%87%C3%83O%20NO%20INFRAVERMELHO.pdf> Acesso em: 02 nov. 2019.

TAVARES, K. M. **Detecção de adulteração em café riado torrado e moído por espectroscopia no infravermelho e análise sensorial**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras. Lavras.

YOPLAC, I. et al. Determination of the superficial citral content on microparticles: An application of NIR spectroscopy coupled with chemometric tools. **Heliyon** 5 e 02122, 2019.