



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL GOIANO - CAMPUS CERES
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

BRUNO TAVARES E SILVA

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO AO INFRAVERMELHO NO ESTUDO
DE RAÇÕES PARA CÃES**

CERES - GO
2019

BRUNO TAVARES E SILVA

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO AO INFRAVERMELHO NO ESTUDO
DE RAÇÕES PARA CÃES**

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**



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: Bruno Gouveas de Silva
 Matrícula: 2014103221550332
 Título do Trabalho: USO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO AO INFRAVERMELHO NO ESTADO DE RÁDICES PARA CAÉS

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: / /

- 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 27/06/2018
 Local Data

Bruno Gouveas de Silva
 Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

[Assinatura]
 Assinatura do(a) orientador(a)



INSTITUTO FEDERAL
Goiano

Campus
Ceres

INSTITUTO FEDERAL GOIANO
CAMPUS CERES
DIRETORIA DE ENSINO
COORDENAÇÃO DE ENSINO DE
GRADUAÇÃO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos doze do mês de junho do ano de dois mil e 19, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Bruno Kovars e Silva, do Curso de Diplomatura em Química, matrícula 2014103221550332, cuja monografia intitula-se "Uso da espectroscopia de absorção no infravermelho no estudo de resinas para PCBs".

A defesa iniciou-se às 10 horas e 02 minutos, finalizando-se às 10 horas e 51 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho aprovado com média 7,9 no trabalho escrito, média 9,3 no trabalho oral apresentando assim, média aritmética final de 8,6 pontos, estando 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) acadêmico(a) deverá fazer a entrega da versão final corrigida em formato digital (PDF) gravado em CD, acompanhado do termo de autorização para publicação eletrônica (devidamente assinado pelo autor), para posterior inserção no Sistema de Gerenciamento do Acervo e acesso ao usuário via internet. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

Gezimir Miranda dos Santos
Prof. Dr. Gezimir Miranda dos Santos (IF Goiano/Campus Ceres)
(Presidente da Banca)

Marcela Carmen de Melo Burger
Prof. Dra. Marcela Carmen de Melo Burger (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora)

Ilmo Correia Silva
Prof. Dr. Ilmo Correia-Silva (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora)

Dedico esse trabalho à todas as pessoas que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e confiando na pessoa que sou, principalmente à minha mãe Sueli Tavares e Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à Deus pelo amparo fornecido durante a graduação.

A minha mãe Sueli Tavares e Silva, minha tia Celi Silva Vaz e irmã Ellen Fernanda Tavares pelo amparo e apoio concedidos .

A minha avó Joana D'arc Sila *in memória* que no começo da graduação estava ao meu lado me dando auxílio.

Ao meu orientador e Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos pela orientação durante esse trabalho, Iniciação Científica e durante o curso.

Aos meus amigos, Mario Gabriel Gomides Lopes e Paulo Henrique Rodrigues Araújo pela amizade, apoio, colaboração, ensinamento e companheirismo durante a faculdade.

Aos meus colegas de classe, que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento como estudante.

Aos técnicos de laboratório, Emiliane, Bruna e Jorge do IF Goiano – Campus Ceres pelo apoio e contribuição acadêmica.

Ao Instituto Federal Goiano Campus Ceres pela oportunidade de estudo, Iniciação Científica e PIBID e toda estrutura ofertada.

“Toda ação humana, quer se torne positiva ou negativa, precisa depender da motivação.”

Dalai Lama

RESUMO

O presente trabalho buscou a avaliação e estudo de compostos oriundos da Peroxidação que ocorre em Lipídios, como amostras de rações a granel obtidas nas cidades de Nova Glória e Ceres, ambas no interior do estado de Goiás. Foram adquiridas 21 amostras de ração para cães a granel que foram submetidas à Espectroscopia de Absorção ao infravermelho Médio com transformada de Fourier (FTIR). As partilhas confeccionadas foram submetidas a uma avaliação na região do infravermelho médio, de 4000 a 400 cm^{-1} foram compactadas com uma pressão de 80 N durante 10 minutos, cujo sua constituição de 1 mg de amostra para 80 mg de KBr e foram secos em estufa durante 30 minutos à 110 °C. As leituras no equipamento de Espectroscopia de Absorção ao Infravermelho Médio foi em uma resolução de 4 cm^{-1} com o uso de 100 scans para a obtenção do espectro. Todas as leituras das amostras foram em triplicata, segundo a análise qualitativa, notou-se a presença de alguns grupos funcionais, como por exemplo: O que apresenta o comprimento de onda 720 cm^{-1} , um grupo $-(\text{CH}_2)_n-$, que é o metileno também nos comprimentos de onda em 1300-1050 cm^{-1} observa-se a composição de C-O de ésteres saturados, na região de 1470-1430 cm^{-1} pode-se associar ao CH_2 na forma de uma deformação de cadeia, em 1750 - 1740 cm^{-1} pode ser localizado um pico evidentemente associado novamente C=O de ésteres, na região de 2960 - 2850 C-H alifático e no comprimento de onda da região de 1715 cm^{-1} infere-se a presença de uma carbonila que pode significar a presença do malonaldeído que é um composto produto de peroxidação lipídica. Os dados foram tratados com métodos de pré - tratamento e pré processamento, tais como a primeira derivada e a centragem de dados na média. Por fim os dados foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA). A primeira PC que foi a PC1 conseguiu explicar (55,2%) e PC2 que explicou (25,3%) juntas elas conseguiram explicar a maioria dos dados que foi de 80,5%. O gráfico em relação à PC1 X PC2 notou a presença de 3 agrupamentos, onde mostrou a similaridade química entre as amostras.

Palavras-chaves: Ração animal, FTIR, Peroxidação Lipídica, Quimiometria

ABSTRACT

The present work sought the evaluation and study of Peroxidation occurring in Lipids, such as bulk feed cities of Nova Glória and Ceres, both in the interior of the state of Goiás. A total of 21 dog food samples were purchased in bulk and subjected to Fourier Transform (FTIR) Medium Infrared Absorption Spectroscopy. The ready shares were submitted to an evaluation in the medium infrared region, from 4000 to 400 cm^{-1} were compacted with a pressure of 80 N for 10 minutes, whose constitution of 1 mg of the sample to 80 mg of KBr and dried in greenhouse for 30 minutes at 110 °C. The readings in the Medium Infrared Absorption Spectroscopy equipment were at a 4 cm^{-1} resolution with the use of 100 scans to obtain the spectrum. All sample readings were in triplicate, according to the qualitative analysis, the presence of some functional groups was observed, such as: What has the wavelength 720 cm^{-1} , a - $(\text{CH}_2)_n$ - group which is the methylene also at wavelengths at 1300-1050 cm^{-1} the CO composition of saturated esters can be observed, in the region of 1470-1430 cm^{-1} may be associated with the CH_2 as a chain deformation in 1750-1740 cm^{-1} can be located a clearly associated peak C=O of esters in the aliphatic 2960-2850 CH region and at the wavelength of the 1715 cm^{-1} region is inferred the presence of a carbonyl which may means the presence of malonaldehyde which is a lipid peroxidation product compound. The data were treated with pre - treatment and pre - processing methods, such as the first derivative and average data centering. Finally, the data were submitted to Principal Component Analysis (PCA). The first PC that was PC1 was able to explain (55.2%) and PC2 that explained (25.3%) together they were able to explain the majority of the data, which was 80.5%. The graph with respect to PC1 X PC2 noticed the presence of 3 clusters, where it showed the chemical similarity between the samples.

Keywords: Animal food, Lipid peroxidation, FTIR, Chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Tabela 1 – Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Standard.....	24
Tabela 2 – Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Premium.....	24
Tabela 3 – Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Super Premium.....	25
Tabela 4. Funções Orgânicas associadas aos Espectros Originais.....	28
Figura 1 – Espectros Originais.....	28
Figura 2 – Região identidade dos espectros das amostras (2000-550 cm ⁻¹).....	29
Figura 3 – Primeira derivada pelo algoritmo Savitzky-Golay da região identidade.....	30
Figura 4 – Valores de Scores de PC1 versus PC2.....	31
Figura 5 – Valores de loadings para PC1.....	33
Figura 6 – Valores de loadings para PC2.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IR – Infravermelho

LPO – Lipoproteínas

MIR – Infravermelho médio

NIR – Infravermelho próximo

PCA – Análise de componentes Principais

RL – Radicais Livres

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
3. OBJETIVOS	23
Objetivo geral.....	23
Objetivos específicos.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
Aquisição das Amostras.....	24
Preparo das Pastilhas	25
Obtenção dos Espectros	26
Tratamentos dos Dados.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
6. CONCLUSÃO	35
7. REFERÊNCIASBIBLIOGRÁFICAS.....	36

1. INTRODUÇÃO

A convivência do cão (*Canis lupus familiaris*) com o ser humano iniciou no continente europeu há aproximadamente 18 mil anos, desse modo a espécie tornou-se uma das mais adaptáveis ao convívio humano, isso facilitou a domesticação do mesmo. A partir da domesticação dos cães ao ambiente do homem desenvolveu-se algumas funções tais como proteção, controle de roedores, caça e companheirismo o que despertou o interesse humano. (I.C.S. ARAÚJO et al., 2018)

O cão é um animal carnívoro, mas com o antropomorfismo, o homem tem transformado o cão em um animal onívoro, pois este come de acordo com o que o dono o alimenta, sendo que durante vários anos os donos dos cães os alimentavam com resto de comida e outros alimentos impróprios para a saúde dos mesmos, causando consequências graves para a saúde do animal. Nesse sentido fez-se necessário um amplo investimento por parte das indústrias no âmbito de fabricar rações com preço adequados. (BUFF et al. 2014)

O hábito dos ancestrais caninos tais como a caça, dieta carnívora e necessidades de uma boa alimentação, vem contribuindo para a elaboração das rações que são produzidas recentemente por grandes fábricas que visam uma dieta equilibrada e que siga as exigências nutricionais da espécie, sendo que há inclusão de alimentos de origem vegetal e animal. (MAZON, 2017)

Tendo em vista que a atividade econômica de fabricação e comercialização de rações do inglês “*pet food*” relativamente recente, com o início em meados dos anos de 1860 na Inglaterra, com o primeiro biscoito canino, fabricado por James Spratt, o biscoito da época foi produzido com vegetais, sangue bovino, farinha de trigo e beterraba. (MAZON, 2017)

No ano de 2017, o mercado *pet food* faturou R\$ 19 bi no mercado brasileiro, com um acréscimo de 7% em relação ao ano anterior, o Brasil possui grandes indústrias que fabricam três tipos de rações, que são: *Standard*, *Premium* e *Super-premium*, os valores crescem respectivamente, as indústrias buscam uma diversificação na

produção visando o público alvo, que busca uma melhor qualidade de vida para os seus cães e também pelo fato do mercado que produz as rações standard, denominadas por convencionais, já se encontra saturado, portanto buscam inovação. (AMARAL, 2018)

A classificação dada pelas indústrias é do tipo econômica, *Standard*, *Premium* e *Super-premium*, onde de acordo com a formulação das rações há essa qualificação, essa formulação dependerá das matérias primas empregadas na fabricação, tendo em vista sempre a necessidade energética e nutricional em geral. Ao chegar no comércio, essas rações devem ser armazenadas em local apropriado, sem odor, sem umidade e sem desvios de qualidade que possam afetar a qualidade nutricional das rações comercializadas. (VOLPATO, 2014).

Rações *standard* são produzidas com os ingredientes básicos tais como farelo de milho, soja e algodão, já as rações *premium* são fabricadas de carnes consideradas nobres para a fabricação de rações como por exemplo, carne de peru, ovelha, frango. Com base nesses ingredientes o animal possui uma maior digestibilidade e maior aproveitamento de nutrientes que é em torno de 87%. Portanto, o animal terá uma melhor digestão. (VOLPATO, 2014).

As rações *premium* são consideradas “caras” se comparadas com as consumidas por grande parte dos animais, sendo que se comparadas com as rações do tipo *standard* há um acréscimo no valor da comercialização, pois há uma melhor seleção nos ingredientes selecionados para a fabricação da mesma, isso reflete na digestibilidade no organismo do animal. (ZANFERARI, 2011)

Rações *super-premium* são classificadas pelo alto grau de digestibilidade do animal, possui grande quantidade de fibras alimentares, proteínas de origem animal e óleo, como o de linhaça. Fontes proteicas de origem vegetal, como soja, glúten, etc. Seu valor é elevado, pois o animal vai conseguir digerir cerca de 92% da quantidade de nutrientes necessários. (ZANFERARI, 2011)

O Brasil possui um destaque mundial na fabricação de rações para cães, sendo o terceiro maior fabricante em escala mundial, a regularização da fabricação e comercialização veio com a melhoria das técnicas de produção da mesma, tendo

como o responsável legal o MAPA (Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (MAPA, 2017)

De acordo com o item III e IV do art 4º da Lei n.º 6.198, de 26 de dezembro de 1974 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, as rações são qualquer mistura de ingredientes que possam suprir as necessidades nutricionais dos cães, visando a manutenção da vida e da saúde dos mesmos, sendo que deverão ser fabricadas com total lisura e de acordo com o protocolo vigente de boas práticas e higiene.

As embalagens para a comercialização de rações devem ser seguras e resistentes, visando dar proteção ao alimento, possibilitando a conservação do mesmo. Vários comércios que vendem este produto, abrem as embalagens para vender as rações no quilograma pesado, visando aumentar a rentabilidade da ração. Sendo assim a ração fica em contato com o ambiente externo, com isso quando o consumidor compra a ração, eles estará levando em uma embalagem de plástico sem qualquer informação nutricional ou energética da ração. (SANTOS, J.M. et al., 2013)

Dentre vários componentes que a ração possui em sua formulação, os lipídios estão presentes na fabricação das rações para cães na forma de lipídios simples, derivados de gorduras animais presentes nos ingredientes da mesma, tais como a manteiga de aves e na gordura da proteína animal. Os lipídios são necessários para o desenvolvimento do cão, pois dá a ele uma reserva energética bastante consistente cerca de 2,5 vezes maior que o carboidrato pois são oxidados em gás carbônico e água. (ANAVI et al., 2014)

A porcentagem de lipídios é de cerca de 3,5% da composição do biscoito canino. A peroxidação lipídica que pode ser chamada de oxidação, é uma transformação da estrutura da molécula, que são consideradas alterações indesejadas na estrutura molecular do alimento, e com isso diminui a vida útil do mesmo. (Silveira. C et al., 2015) O processo de peroxidação lipídica consiste na reação de um radical livre (RL) com ácidos graxos insaturados, presentes nas lipoproteínas (LPO), no processo de iniciação ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia de lipídio, na propagação, o radical livre formado (L) formado reage rapidamente com o O₂

formando um radical peroxíla (LOO) esse radical propaga a lipoperoxidação, na terminação ocorre a reação dos dois radicais peroxilas formando um produto não radicalar. (ANAVI et al., 2014)

Este processo provoca alterações na membrana, como permeabilidade e fluidez, tendo em vista que pode levar a morte da célula. Os lipídios quando oxidados podem gerar RL, pois é a reação do oxigênio molecular com lipídios insaturados, este processo ocorre pela ação do ambiente ou proveniente de ação enzimática causadas pela catalisação das lipoxigenases. (ANAVI et al., 2014)

Tendo em vista o armazenamento inadequado das rações, o “ranço” como é conhecido popularmente pode surgir, com a exposição do alimento ao ar aumenta a concentração de oxigênio, possibilitando a ocorrência da reação dos ácidos graxos insaturados com os radicais livres. Para que ocorra uma análise concisa e homogênea é necessário paramentar as análises decorrentes, pois existe um momento chamado “ponto crítico de oxidação” que é um tanto difícil de ser analisada e com isso é necessário a utilização de técnicas analíticas como, por exemplo, a análise por Espectroscopia de Absorção ao Infravermelho. (ALMEIDA, et al., 2018)

A espectroscopia de absorção no Infravermelho Médio (MIR) possui uma região de absorção de 4000 a 400 cm^{-1} , que compreende a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo que está localizada antes da região do visível, o espectro infravermelho é dividido em radiação infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FIR). Na MIR ocorrem essencialmente transições fundamentais e uma região espectral conhecida como impressão digital, que consiste entre $1\ 200$ a 700 cm^{-1} . (P.C. CAETANO JÚNIOR et al. 2018).

Conforme a ciência foi aprimorando seus métodos, vários grupos de pesquisa acadêmicos, governamentais e industriais vêm desenvolvendo métodos sensíveis, pois assim, compreende uma maior variedade de análise de componentes químicos diversos, a espectroscopia de absorção no infravermelho médio (MIR) é capaz de desenvolver melhor que outras ferramentas analíticas, pois essa técnica além de não ser destrutível não gera resíduos tóxicos que prejudica o meio ambiente. (P.C. CAETANO JÚNIOR et al. 2018)

Em relação à interpretação dos espectros, há algumas regras que devem ser seguidas, com isso, deve-se analisar alguns parâmetros para a leitura dos espectros tais como a presença ou ausência de absorção devido à carbonila, ou bandas que dão indícios da presença de dióxido de carbono ou de água presente durante a obtenção das pastilhas. (SANTOS et al., 2018)

Para que haja uma adequada leitura é importante que os espectros possuam resoluções e intensidades adequadas, tratamentos precisos de vibrações é necessário, onde os espectros de infravermelho devem ser analisados comparando-os com a literatura adequada e muitas absorções surgem de interações vibracionais da molécula, a parte de alta frequência é denominada de região de grupo funcional, que abrange de 4000 a 400 cm^{-1} . (SANTOS et al., 2018)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica rápida, requer pouco preparo das amostras, os espectros adquiridos possuem várias bandas com conjuntos de agrupamentos e com isso faz-se necessário uma análise multivariada para extrair uma boa informação dos do grupo de interesse. Por ser de fácil obtenção, sua instrumentação é muito encontrada nos centros universitários, torna-se importante pois esta técnica requer a qualificação de compostos orgânicos, através de uma absorção da molécula que é incidida.(TAVARES, et al., 2013)

Em relação aos modos que a radiação que é incidida na pastilha (conjunto comprimido de KBr e amostra macerados) provocam o aparecimento de bandas com frequências específicas por absorbância que por sua vez são influenciadas por grupos funcionais próximos (acoplamentos) sendo assim o espectro de infravermelho médio é como se fosse a impressão digital de uma molécula quando utilizada integralmente. Para tratamento dos dados são utilizadas técnicas advindas da quimiometria que é aplicada em auxílio a extração de informações dos espectros. Por meio de análise multivaria torna-se possível a identificação de similaridades ou diferenças muito sutis entre os espectros.. (TAVARES, et al., 2013)

A Quimiometria é um ramo da Química moderna que emprega métodos matemáticos que podem ser otimizados para gerar uma melhor interpretação dos dados químicos obtidos, com um baixo custo, este método pode ser empregado juntamente com espectroscopia de absorção de infravermelho, com o intuito de manipular dados de absorbância espectral associado a mais de uma frequência, modelando dados físicos e químicos a partir de dados espectrais.(FERREIRA, 2015)

A análise multivariada inclui o planejamento experimental, a classificação e a calibração multivariada. A aplicação dessas ferramentas, é precedida de uma etapa de pré-tratamento. Essa etapa inclui o pré-processamento e a transformação dos dados. Uma das ferramentas mais empregadas é a (PCA) que geralmente apenas 2 PCs conseguem explicar a maioria de informações dos espectros, com isso é necessário a comparação de uma versus a outra, que observará a similaridade entre as amostras coletadas e analisa.

A realização da PCA requer o pré-tratamento dos dados, que consiste em excluir informações irrelevantes dos dados como derivação com centragem dos dados na média, pois um problema instrumental ou de amostragem pode deslocar um espectro como um todo, de um valor em relação à absorbância e com isso pode haver um deslocamento na linha de base (no eixo da ordenadas). Esse deslocamento pode ser corrigido tendo em consideração a primeira derivada do espectro que facilitará a análise de similaridade entre as amostras estudadas, com isso torna-se preciso melhores condições para se obter a mesma.

A PCA consiste em explorar na elaboração de hipóteses gerais de dados obtidos, ela reduz a dimensionalidade dos dados. Como por exemplo a relação dos dados obtidos com os espectros oriundos de uma análise em um equipamento de Infravermelho, que fornece uma melhor interpretação dos dados de cada espectro de maneira criteriosa, sistêmica, e científica, cujo foco é a separação de dados e informações importantes das redundantes cujo gerará agrupamentos que explicarão a similaridade entre as amostras estudadas, as CPs são as informações dos "scores" em relação à amostra enquanto os "loadings" fornecem as informações em relação às variáveis impostas. (GANOPOULOS et al., 2018)

A análise de componentes principais (*Principal Component Analysis, PCA*) é classificado como um dos métodos mais significantes na área da Quimiometria pois é a base para reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada, a PCA é utilizada para visualizar a estrutura de dados similares ou detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a o tamanho de um conjunto de dados, o uso dessa ferramenta está sendo utilizada cada vez mais pelo meio de pesquisa. (GANOPOULOS et al., 2018)

2. REVISÃO DE LITERATURA

Poppi e Souza (2012) Utilizou um experimento didático para uma análise exploratória de óleos vegetais comestíveis, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho médio, e posteriormente utilizou a Quimiometria para analisar os componentes principais, onde foram analisados três tipos de óleos vegetais comestíveis comerciais encontrados no comércio da região, os óleos analisados foram os de azeite, canola e soja onde mostra uma similaridade com a ração animal, pois contém óleos de origem vegetal.

O autor definiu que para análise o estudante ou pesquisador deve formular rotinas próprias para o bom andamento de seu trabalho, o programa utilizado por ele foi o Matlab, sendo que conseguiu definir parâmetros para utilização de quantidades mínimas de amostras de óleos e suas respectivas análises utilizando a ferramentas da análise multivariada.

(Martínez et al., 2013) utilizou a espectroscopia de absorção ao infravermelho médio com transformada de Fourier (MID-FTIR) para analisar gordura total, ácidos graxos e parâmetros nutricionais, tais como o ômega – 3 por 100 g de peixe e o índice de qualidade lipídica dos peixes, índice FLQ de atum rabilho do Atlântico e jaque de Crevalle e filetes refrigerados de sarda espanhola do Atlântico.

Para uma análise quantitativa das amostragem, foi utilizado uma técnica de algoritmo de mínimos quadrados parciais, uma técnica da quimiometria, para essa análise foi desenvolvido um modelo quimiométrico com 84 amostras das três espécies de peixes, e diferentes épocas de captura e armazenamento, o desempenho do modelo de regressão foi avaliado de acordo com coeficientes de determinação (R^2), desvio preditivo residual de avaliação cruzada (RPDcv) e diferença relativa percentual (% RD).

O modelo quimiométrico analisou uma boa confiabilidade, sendo que em relação a gordura total ($R^2 = 0,968$, RPDcv = 4,76), em relação aos ácidos graxos foi analisado (R^2 entre 0,893 e 0,996, RPDcv entre 2,35 e 7,68), segundo o autor a

quimiometria utilizada determinou que os filés poderiam ser analisados simultaneamente pois existiam muitas similaridades entre eles.

Santos (2013) utilizou vários métodos de determinação do efeito antioxidante do café, um deles foi a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (MIR) e adquiriu espectros com absorbância, o trabalho teve como objetivo, analisar se com a torrefação o efeito antioxidante do café diminuía, com isso procurou obter a porcentagem de 1,1-difenil-2-picrilidrazil (DPPH) presente nas amostras.

Para a obtenção dos espectros, foram pesados o café com o KBr, em seguida foram submetidos a um espectrômetro Perkin Elmer FTIR 1000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , as análises foram realizadas no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA) em Viçosa.

Lima (2015) utilizou em seu trabalho para obter o título de doutor, avaliar as alterações bioquímicas ocasionadas pela carcinogênese em tecido cutâneo, uma dessas alterações é a peroxidação de lipídios. O método utilizado contou com a utilização de um equipamento Espectrofotômetro FTIR, foi utilizado o diamante de ATR. Foram coletados 10 espectros por lâmina, e posteriormente houve a análise dos espectros obtidos.

A análise de dos espectros obtidos por FTIR obteve um espectro médio para cada grupo, na região de estiramento simétrico de 900 a 1800 cm^{-1} (região de identidade). Como houve uma sobreposição das bandas foi calculada a derivada de segunda ordem. A banda encontrada em 972 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico das ligações monoéster de fosfato dianiônico, onde acredita-se que seja um dos produtos de peroxidação.

Quast (2004) teve como intuito a verificação a influência da matéria – prima e da temperatura de armazenamento na oxidação dos lipídios de café torrado e moído ao longo do tempo. Para a análise foram obtidas amostras de cafés arábica e robusta. As amostras foram armazenadas em temperatura ambiente e em estufa, sendo que na estufa, a cada 20 dias havia a extração de óleos para a verificação da peroxidação lipídica.

O autor supracitado utilizou em seu trabalho cafés provenientes de uma Indústria de café do estado do Paraná. Foi utilizado a torrefação e em seguida foram armazenados durante 180 dias a temperatura ambiente e em estufa a 38 °C. Para a extração dos óleos vegetais, fora utilizado um solvente orgânico como meio extrator, para a obtenção do óleo foram utilizados 100 g de café, de acordo com o autor, na literatura trata da extração de óleos seja em temperatura ambiente, para que evite a oxidação dos lipídios, tendo assim a temperatura como um fator que causa a peroxidação dos lipídios.

O produto de peroxidação lipídica estudado foram os dienos conjugados, sendo que nos primeiros 800 dias de armazenamento, houve um acréscimo acentuado no nível desse composto encontrado, em a partir dessa data houve uma certa estabilização, notou-se que a temperatura não interferiu na oxidação dos lipídios, mesmo sendo um fator que favorece tal processo. O tipo de café interferiu nos valores obtidos, sendo que robusta apresentou valores maiores de oxidação do que o café arábica.

3. OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar rações do tipo *standard*, *premium* e *super-premium*, quanto a ocorrência de sinais referentes a produtos de peroxidação lípidia, utilizando a FTIR e ferramentas quimiométricas.

Objetivos específicos

- Verificar a correlação entre os espectros obtidos e os tipos de ração.
- Estudar o efeito do tempo de armazenamento, exposição ao ar e os espectros obtidos.
- Estudar o efeito de modos de varreduras adotados na obtenção dos espectros.

4. MATERIAIS EMÉTODOS

Aquisição das amostras

Para a realização dos estudos, as amostras sendo, 7 do tipo *standard*, 11 do tipo *premium* e e 3 do tipo *super premium*, as referidas amostras foram adquiridas nas cidades de Nova Glória e Ceres, ambas no interior de Goiás, onde foram catalogadas por códigos e armazenadas em local adequado, as rações foram armazenadas em um saco plástico devidamente estéril, o prazo máximo de leitura de cada amostra foi de uma semana, contados do dia da compra até o preparo das amostras e a leitura a tabela 1, 2 e 3 trazem as informações das amostras obtidas do tipo *standard*, *premium* e *super premium*.

Tabela 1. Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Standard.

Amostra	Sabor	Animal	Porte	Código
1	Carne	Cão	Adulto	BGY
2	Carne	Cão	Filhote	DFPP
3	Carne	Cão	Filhote	DSPP
4	Carne	Cão	Adulto	MGGO
5	Carne	Cão	Adulto	MGPP
6	Carne	Cão	Adulto	MGSP
7	Carne	Cão	Adulto	MGSS

Tabela 2. Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Premium.

Amostra	Sabor	Animal	Porte	Código
8	Carne	Cão	Filhote	MRPP
9	Carne	Cão	Adulto	MSPP
10	Carne	Cão	Filhote	PDFAM

11	Carne	Cão	Adulto	PDFVO
12	Carne	Cão	Adulto	PDMM
13	Leite	Cão	Filhote	PGAS
14	Peixe	Cão	Adulto	SDFM
15	Peixe e frango	Cão	Adulto	SDAM
16	Carne	Cão	Adulto	SMMM
17	Peixe	Cão	Adulto	SMVE
18	Carne	Cão	Filhote	SMVO

Tabela 3. Catálogo de amostras adquiridas do Tipo Super Premium.

Amostra	Sabor	Animal	Porte	Código
19	Frango e arroz	Cão	Filhote	SPAAM
20	Carne	Cão	Adulto	VBSP
21	Carne	Cão	Filhote	VMJG

Preparo das pastilhas

Para uma melhor determinação e análise, a ração foi macerada com a ajuda de um almofariz e pistilo de ágata para diminuir o tamanho da mesma, após a maceração a ração foi submetida à estufa com uma temperatura de 105 °C, para que não haja umidade, após a secagem.

Para o preparo das pastilhas, a ração (1 mg) e o KBr (80 mg) devidamente pesados, deverão ser macerados minuciosamente por um almofariz e pistilo de ágata, devidamente estéril, com isso facilitará a translucidez das pastilhas, a mistura será transferida para o pastilhador, que será prensado (cerca de 80N de força) com uma ajuda de um equipamento à vácuo, com isso faz-se à pastilha que será lida posteriormente

Obtenção dos espectros de infravermelho

Para a obtenção dos espectros foram observados os seguintes parâmetros no equipamento espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo IR Affinity-1 Spectrometer da Shimadzu, os espectros foram adquiridos em absorbância, seguindo experimentos para a melhor determinação de varreduras idéias para a obtenção dos espectros, foram testadas as seguintes condições: 25, 50 e 100 scans com o ajuste de 4000 à 400 cm^{-1} , o modo de obtenção dos espectros adotados de varredura foi de 100 scans com o modo de obtenção de absorbância.

Tratamento dos dados

Os espectros foram analisados para uma melhor interpretação de perturbações nos espectros, onde ocorreu a detecção dos grupos funcionais presentes em cada amostra, os mais valiosos para a pesquisa, são os grupos funcionais gerados durante o processo de degradação lipídica, que são do interesse da pesquisa. Para o tratamento dos dados, utilizou-se o pré-tratamento dos dados obtidos como a primeira derivada e a centragem dos dados na média, para o pré processamento foi utilizado a correção da linha de base, e por último a PCA ambos foram feitos no Matlab.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

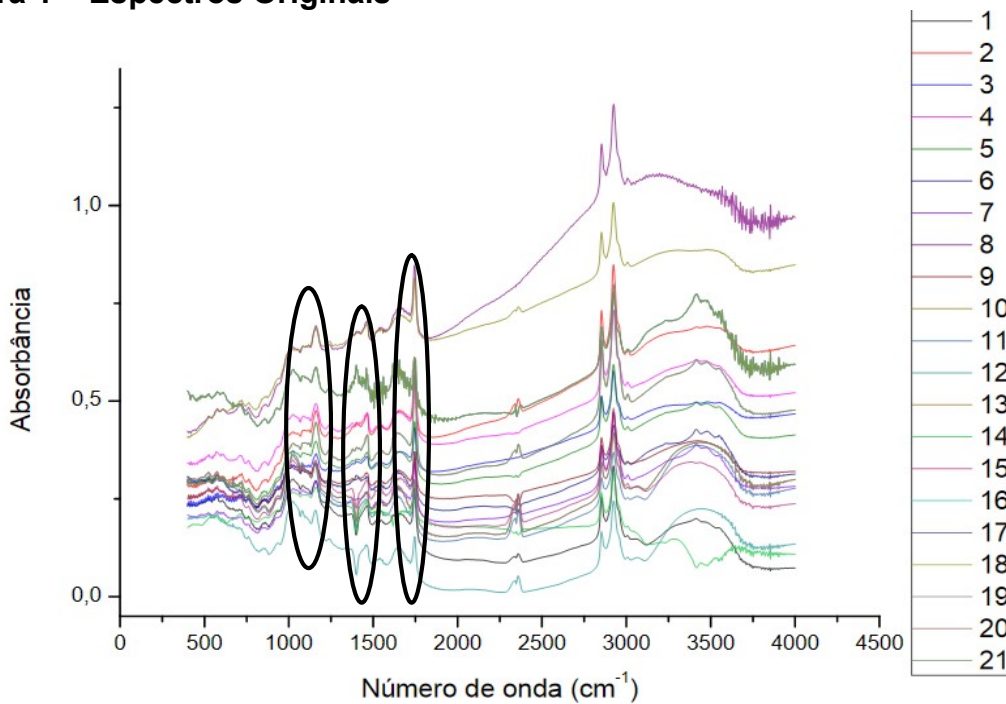
No uso da Espectroscopia de Absorção ao Infravermelho médio (FTIR) as bandas observadas sinalizam que determinada molécula apresentam frequências específicas de vibração, com isso pode-se analisar determinado espectro na região do IR de forma qualitativa (SOUZA; POPPI, 2012). Muitos dados podem ser analisados em um espectro de Infravermelho de amostras de ração para cães, onde os espectros foram obtidos no modo de aquisição absorbância (A), pois para uma utilização das técnicas de quimiometria opta-se por adquirir os espectros nesse modo.

O espectro geral representado na figura 1 representa os 21 espectros originais analisados nesse trabalho, onde nota-se que a absorbância observada variou em todos os espectros representados nesse espectro geral, isso porque vários erros de matriz podem ocorrer durante a preparação da pastilha e a leitura das mesmas, tais como, presença de CO₂ dentro da cabine de leitura das pastilhas, umidade do ar que pode interferir durante a obtenção dos espectros, maceração das pastilhas e pesagem inadequadas e etc.

Dentre os produtos de peroxidação lipídica, destaca-se o malonaldeído MDA que é um composto fruto do estresse oxidativo em lipídios, pode ocorrer de maneira natural, mas alguns fatores podem acelerar esse processo, como o calor ou o tempo de exposição com o Oxigênio O₂.

Dentre as 21 amostras que foram analisadas, 18 foram agrupadas com a PC1 e PC2, sendo assim mais de 75% dos dados relevantes para o estudo da similaridade das amostras de rações para cães.

Figura 1 – Espectros Originais



Na tabela 4 podemos observar a classificação dos grupos funcionais com suas respectivas faixas de absorção associadas aos espectros originais obtidos no modo de Absorbância.

Tabela 4. Funções Orgânicas associadas aos Espectros Originais

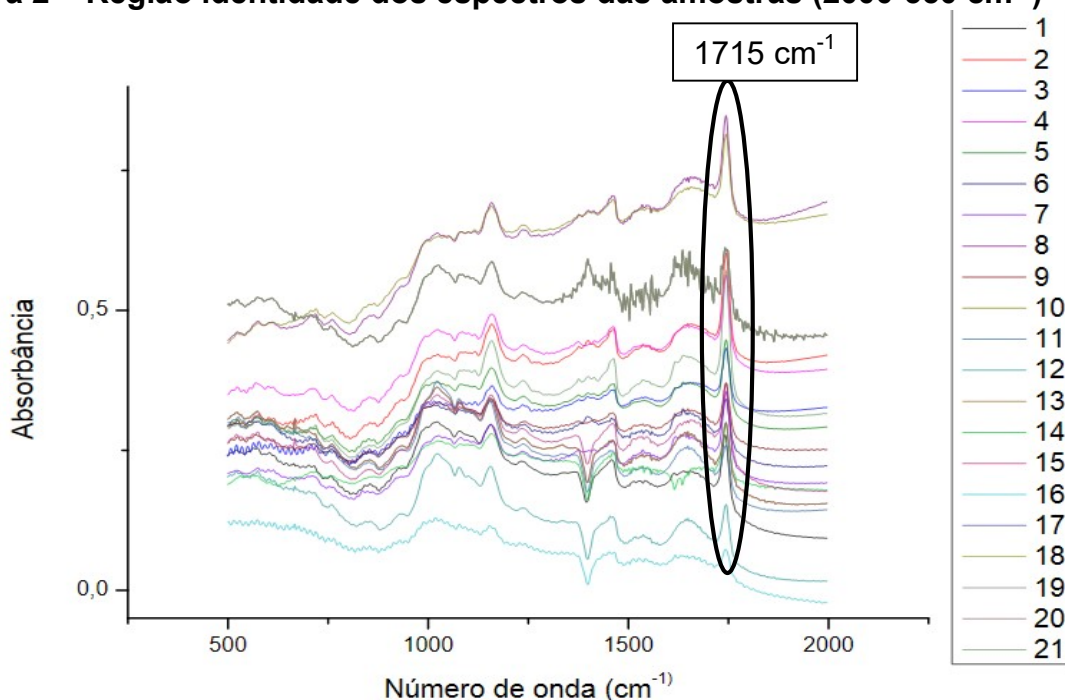
Estrutura do Grupo	Faixa	Associado
$-(CH_2)_n-$	720 cm^{-1}	(Metileno) com deformação angular de cadeia
C=O	$1300-1050\text{ cm}^{-1}$	Ésteres saturados
CH ₂	$1470-1430\text{ cm}^{-1}$	deformação de cadeia
C=O	$1750 -1740\text{ cm}^{-1}$	Ésteres
C-H	$2960-2850\text{ cm}^{-1}$	C-H alifático

Por meio da análise da figura 1, pode-se observar que apresenta o espectro para uma amostra de ração PET, onde é possível a observação no comprimento de onda 720 cm^{-1} , um grupo $-(CH_2)_n-$, o metileno supracitado apresenta uma deformação

angular de cadeia para $n > 3$ ("rocking"). Nos comprimentos de onda em $1300-1050 \text{ cm}^{-1}$ observa-se a composição de C-O de ésteres saturados formados a partir de uma reação de peroxidação lipídica dos ácidos graxos poli-insaturados do material lipídico presente na ração. Na região de $1470-1430 \text{ cm}^{-1}$ pode-se associar ao CH_2 na forma de uma deformação de cadeia. Em $1750-1740 \text{ cm}^{-1}$ pode ser localizado um pico evidentemente associado novamente C=O de ésteres, fortalecendo ainda mais a evidência da peroxidação lipídica e por fim na região de $2960-2850 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifático. (Santos et al., 2018)

O sinal 1639 cm^{-1} que pode apresentou-se em todas as amostras observadas, pode ser classificado como uma interferência devido a umidade do ar pois trata-se do OH de uma molécula de H_2O . Mesmo colocando as amostras para a secagem, há ainda a interferência da água, pois como a amostras é macerada juntamente com o Brometo de Potássio (KBr) tendo em vista que tal reagente possui uma afinidade com a água, com isso a amostra absorve parte da umidade do ar. (Santos et al., 2018)

Figura 2 – Região identidade dos espectros das amostras ($2000-550 \text{ cm}^{-1}$)



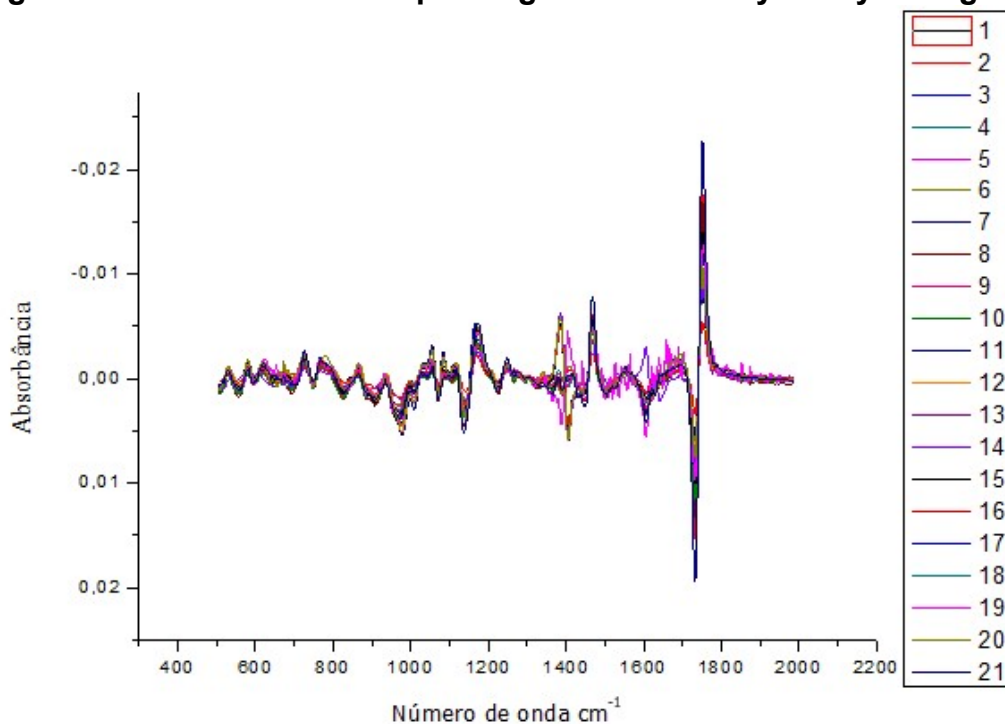
Em relação ao espectro de FTIR, nota-se que possui uma grande quantidade de informações relevantes e irrelevantes. Devido a isso, torna-se difícil, apenas por análise visual, a extração de toda a informação presente. Uma estratégia a ser

aplicada é a escolha por uma “região de identidade” do espectro. A partir dessa decisão, a obtenção da informação desejada é realizada empregando-se ferramentas quimiométricas.

A absorção ao FTIR corresponde a alteração de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol, sendo que há com essa alteração de energia, a ocorrência de estiramento e dobramento vibracional nas moléculas com ligações covalentes. (P.C. Caetano Júnior et al. 2018)

Analisando a figura 2 observa-se a presença de uma de sinal referente ao grupo carbonila (C=O) na região de 1715 cm^{-1} . Esse pico refere-se a função aldeído, indicando a presença de produtos de peroxidação lipídica, como por exemplo, o composto malonaldeído que é um citotóxico que é tóxico para as células animais. (Santos et al., 2018)

Figura 3 – Primeira derivada pelo algoritmo Savitzky-Golay da região identidade

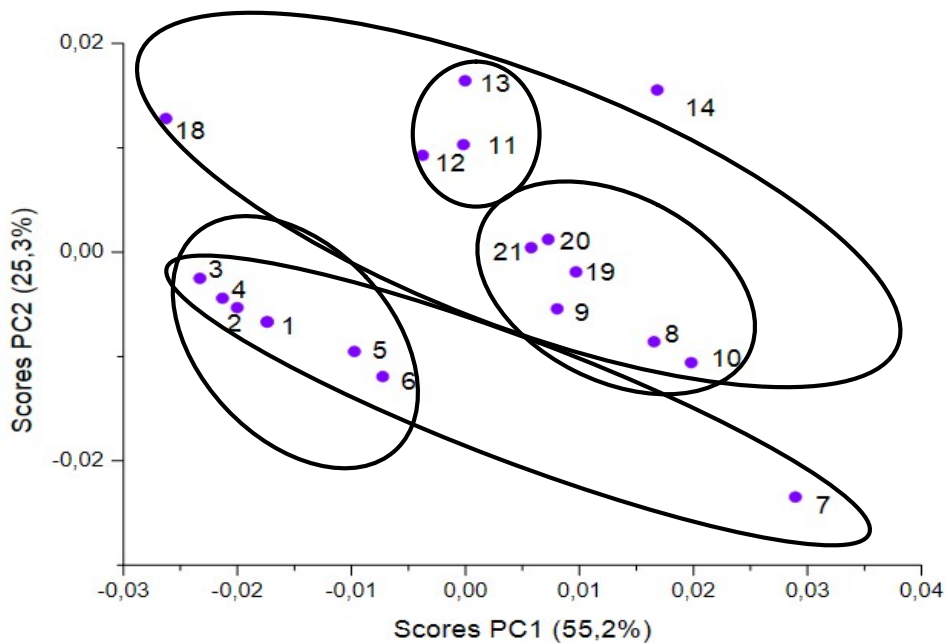


A matriz de dados gerada a partir da primeira derivada, foi desenvolvida a partir da centragem dos dados na média, pois calcula-se a média dos valores das colunas subtraindo o valor de cada coluna. Torna-se necessário o uso da primeira derivada para corrigir problemas relacionados ao deslocamento de uma quantidade constante que pode ser corrigido tomando a primeira derivada. Em relação ao pré processamento centragem dos dados na média.

Em seguida pode-se utilizar a PCA, pois tornará possível a visualização das similaridades e divergências encontradas. Assim com a PCA é possível a observação e explicação dos conjuntos de dados obtidos a partir dessa análise, concluindo então a variância que cada PC consegue explicar, cujo trabalho possibilitou a análise de duas PCs (PCA = 55,2% e PC2 = 25,3%) conseguindo explicar acima de 75% dos dados, sendo assim a figura X irá fazer a comparação de scores de PC1 X PC2. (FERREIRA, 2015)

Figura 4 – Valores de Scores de PC1 versus PC2

Valores de Scores de PC1 versus PC2



Para o estudo da relação entre os dados de PC1 e PC2 é necessário que tenha uma descrição de similaridade química entre as amostras, sendo que quanto mais próximo a similaridade haverá a formação de um agrupamento. Sendo assim a

figura mostra a formação de três agrupamentos.

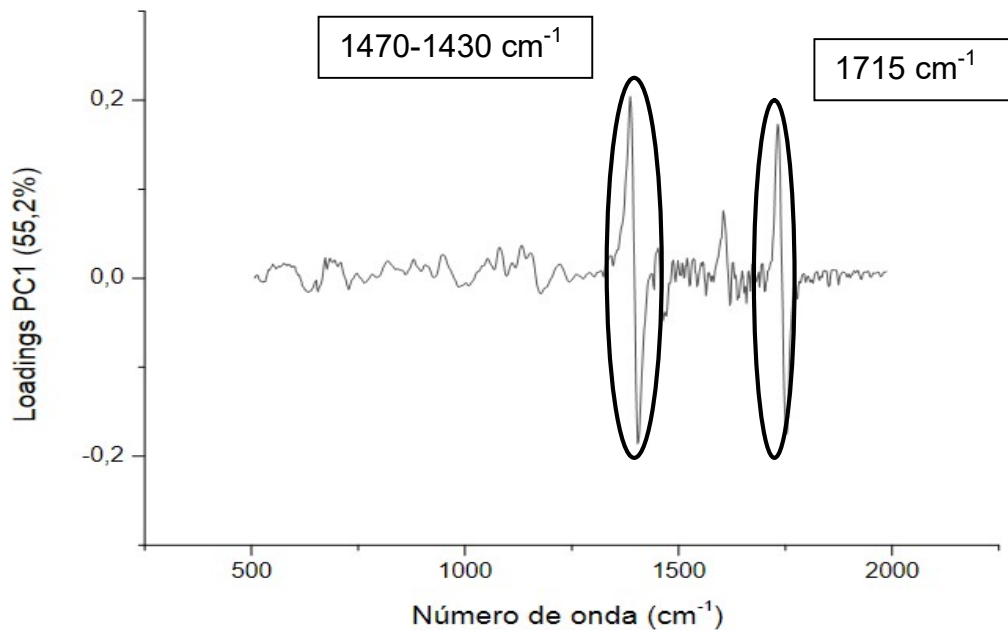
O primeiro agrupamento é composto pelas amostras de número 1, 2, 3, 4, 5 e 6, sendo essas do tipo *standard* e adquiridas na cidade de Nova Glória – Goiás, tendo em vista os fatores que compõem esse tipo de ração, pode inferir que os ingredientes das mesmas podem ter colaborado para tal feito. As amostras 5 e 6 são da mesma marca, diferentemente das demais amostras do agrupamento, isso pode interferir na posição do agrupamento.

O segundo agrupamento é composto pelas amostras 8, 9, 10, 19, 20 e 21, sendo essas pertencentes às amostras do tipo *premium* e *super premium*. As amostras foram adquiridas nas cidades de Nova Glória e Ceres em Goiás, possuem marcas distintas, sendo que duas com marcas famosas e o restante com marcas com pouca expressão comercial. Dessa forma pode observar que os ingredientes interferem na similaridades entre as amostras.

O terceiro agrupamento é composto pelas amostras 11, 12 e 13, respectivamente. Sendo a primeira do tipo *standard* e a segunda do tipo *premium* todas são da mesma marca, levando assim a interpretação que os ingredientes utilizados para a fabricação das rações não interferiram no agrupamento das mesmas e sim a marca que realizou a fabricação das rações. As amostras 7, 14 e 18 foram adquiridas nas cidades de Nova Glória e Ceres e são de marcas distintas.

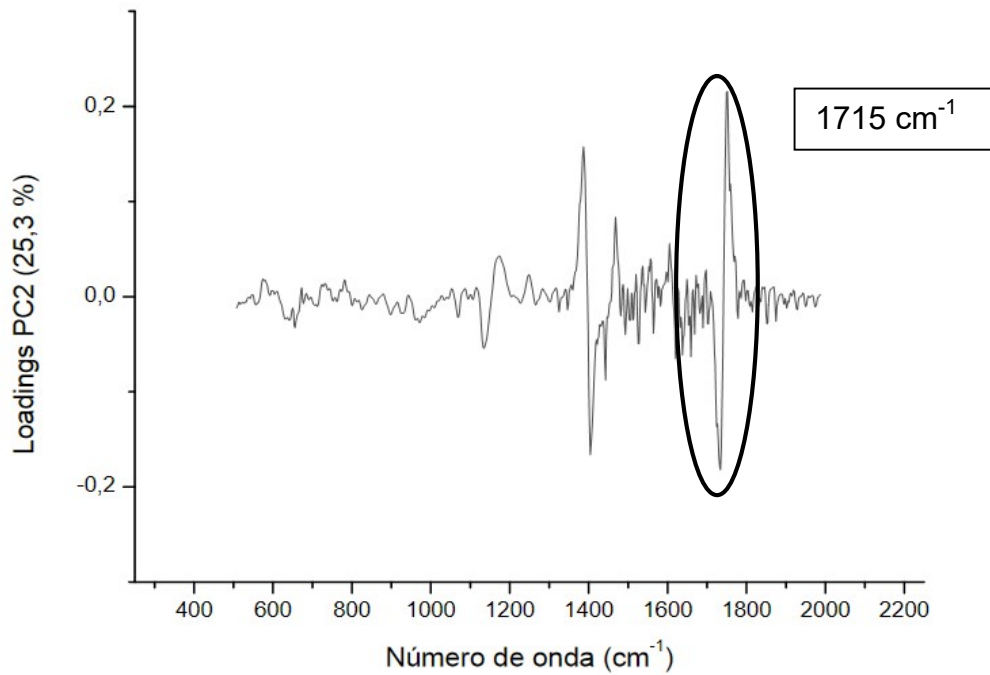
Na figura 5 é apresentado um gráfico dos loadings de PC1, esse gráfico pode perceber quais variáveis mais contribuíram para a formação dos agrupamentos. Ou seja quais os grupos funcionais contribuíram para a caracterização dessas similaridades.

Figura 5 – Valores de loadings para PC1



Analisando a figura 5 pode-se observar que os valores de loading analisados foram de aproximadamente 1470-1430 e 1715 cm^{-1} . A absorção nessa faixa de número de onda pode ser atribuído a C=O de ésteres e a função orgânica aldeído respectivamente. Com a análise e interpretação dos dados obtidos leva ao entendimento que houve à peroxidação lipídica nas amostras analisadas, pois ocorreu a ocorrência e observação de produtos de tal peroxidação. (FERREIRA, 2015)

Figura 6 – Valores de loadings para PC2



Na figura 6 é apresentado um gráfico com informações acerca dos loadings de PC2, sendo possível a observação da absorção nos mesmos números de onda de PC1, sendo assim a caracterização dos produtos de peroxidação lipídica, no número de onda 1715 cm^{-1} houve a ocorrência de aldeído, que leva a crer que é o Malonaldeído, que é um composto derivado de pexodidação lipídica.

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista a análise qualitativa de Infravermelho das amostras de ração animal para cães, mostrou a presença de alguns grupos funcionais que indicam a presença de Peroxidação Lipídica, tais como: Comprimento de onda 720 cm^{-1} , um grupo $-(\text{CH}_2)_n-$ nomeado como metileno, Na região de $1470-1430\text{ cm}^{-1}$ pode-se associar ao CH_2 na forma de uma deformação de cadeia, Em $1750-1740\text{ cm}^{-1}$ foi localizado um pico evidentemente associado novamente $\text{C}=\text{O}$ de ésteres, dois fatores que evidencia a a presença da peroxidação lipídica a presença do aparecimento no comprimento de onda $2960-2850\text{ C-H}$ alifático, e a presença do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) na região de 1715 cm^{-1} . Esse pico refere-se a função aldeído, mais precisamente o malonaldeído.

Devido a observação da região de identidade ($2000-550\text{ cm}^{-1}$), foi possível a observação que ficou bem caracterizada a presença dos dois grupos funcionais citados por último, que são ($2960-2850\text{ cm}^{-1}\text{ C-H}$ alifático) e (1715 cm^{-1} molanaldeído) cujo trabalho possibilitou a análise de duas PCs (PCA = 55,2% e PC2 = 25,3%) indicando que houve similaridade química entre alguns agrupamentos.

Com a observação dos agrupamentos formados, o primeiro agrupamento é composto por rações do tipo standard e o segundo agrupamento por amostras do tipo premium e super-premium, podendo classificar então que os ingredientes que formam as rações pode interferir no grau de peroxidação de cada amostra supracitada.

Com isso pode inferir que houve a peroxidação lipídica em todas as amostras analisadas, devido aos produtos encontrados a partir do uso do FTIR, e pôde analisar a similaridade química das amostras com as técnicas quimiométricas utilizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIRA, M.B. **Evaluation of oxidative stress in patients with acute lymphoblastic leukemia: experimental evidence of the efficacy of mda as cancer biomarker in young patients.** J. Braz. Chem. Soc. v.29. n.3. p. 615 – 621. 2018.

ARAÚJO, I.C.S. et al. **Efeito do tipo de alimentação de cães saudáveis sobre análises clínicas e aspectos comportamentais.** Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. v.70. n.3. p.689 – 698, 2018.

BUFF, P.R.; et al., **Natural pet food: a review of natural diets and their impact on canine and feline physiology.** J. Anim. Sci. v.92. n.1. p.3781-3791, 2014.

CAETANO, P.C, et al., **Isokinetic muscle performance and salivary immune-endocrine responses in handball players by Fourier transform infrared spectroscopy.** **Revista Andaluza de Medicina Del Deporte.** v.10. n.3. p.125 – 131, 2017.

COSTA, S.S.L. et al., **Evaluation of the chemical composition of dry feeds for dogs and cats.** **J. Braz. Chem. Soc.** v.0. n.0. p.1 – 10, 2018.

FONSECA, F.S. **Espectrometria no infravermelho médio e calibração multivariada por PLS para quantificação de biodiesel metílico e etílico de soja, milho e girassol em misturas com diesel.** Tese de mestrado (Programa de Pós Graduação em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

GANOPOULOS, I. et al., **Phenotypic and molecular characterization of apple (Malus × domestica Borkh) genetic resources in Greece.** **Sci. Agric.** v. 75. n.6. p. 509 – 518, 2018.

GUIBALDO, C. et al., **Estudio de la composición de una fase gaseosa por FTIR.**

Cloração de MoO₃ em presença de carbón de fructosa. **Revista Matéria**. v. 23. n.2. p. 200 – 205. 2018.

GUTIERREZ, E.L. et al., Oxidative stress in patients with endemic pemphigus foliaceus and healthy subjects with anti-desmoglein 1 antibodies. **An. Bras. Dermatol.** Rio de Janeiro - RJ. v. 93, n. 2. p. 212-2015. 2018.

LIMA, L.A.S.; **Estudo da potencialidade da espectroscopia de infravermelho próximo na análise de cabelo utilizando ferramentas quimiométricas para diferenciar fumantes de não fumantes**. Tese de mestrado (Programa de Pós graduação em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2013.

MARTÍNEZ, M.H. et al., Prediction of total fat, fatty acid composition and nutritional parameters in fish fillets using mid-ftir spectroscopy and chemometrics. *Food Science and Technology*. v.13. n.1. p.14 – 26, 2013.

MAZON, M.S.; MOURA, W.G., Cachorros e humanos mercado de rações pet em perspectiva sociológica. **Civitas**. v.17. n.1. p.138 – 158, 2017.

NATALINO, R, **Caracterização de açúcar mascavo aplicando análise das componentes principais a dados espectrométricos**. Tese de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Agroquímica). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2006.

OGOSHI, R.C.S. et al., Conceitos básicos sobre nutrição e alimentação de cães e gatos. **Ciência Animal**. v.25. n.1. p.64 – 75, 2015.

POPPI, R. J.; SOUZA, A. M. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, São Paulo, v. 35. n.1. p.223-229, 2012.

RIBEIRO, M.J.B, et al., Principal components for the in vivo and carcass conformation of Anglo-Nubian crossbred goats. **Ciência Rural**. v.46. n.6. p.

1 – 10, 2018.

RUSCHE, C.F.C. et al., Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Quim. Nova**, v. 37, n. 5. p. 810-815. 2014.

SANTOS, A.M.P. et al., New organomineral complex from humic substances extracted from poultry wastes: synthesis, characterization and controlled release study. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 29. N.1. p. 140 – 150. 2018.

SANTOS, J.M. et al., Armazenagem das Rações Secas: Estudo de Caso Pet Shop. Disponível em: <http://www.fatecguaratingueta.edu.br/fateclog/artigos/Artigo_51.PDF> Acesso em: 08 de setembro de 2018.

SILVA, F.B, et al., Water needs and equivalence relations for different irrigated crops in the São Francisco basin. **Revista Ciência Agronômica**. v.49. n.3. p.409 – 419, 2018.

SILVEIRA, C. et al., Dosagem dos níveis de peroxidação lipídica pelo método de tbars na levedura *Saccharomyces cerevisiae* mutantes ao gene sir submetidas ao tratamento com ficocianina. **Conselho Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis – SC. 2014.

Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal – SINDIRAÇÕES. Boletim informativo- JUL/2018. Disponível em: <<http://sindiracoes.org.br/sindiracoes-publica-oboletim-informativo-do-setor-julho-2018/>> Acesso em: 08 de setembro de 2018.

SOUZA, J.S.; FERRÃO, M.F., Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I : Dosagem por regressão multivariada. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v.42. n.3. p.437 – 445, 2006.

TAVARES, D.S, et al., Synthesis and cytotoxicity evaluation of granular magnesium substitute β -tricalcium phosphate. **J. Appl. Oral. Sci.** v.21. n.3. p.37 – 42,

2013.

TOZETTO, A. et al., Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**V.27. n.4. p.723 – 728, 2007.

VOLPATO, P.M. **Qualidade de rações para cães adultos armazenadas em recipientes abertos e fechados.** Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de graduação em Zootecnia). Centro de Ciência Agrárias. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

ZANFERRARI, A. R. M. **Isolamento e identificação de fungos em rações destinadas à alimentação de cães, comercializadas na cidade de Manaus-AM.** Trabalho de conclusão de curso (Curso de graduação em Medicina Veterinária). Escola Superior Batista do Amazonas, Manaus, 2011.