



## XII ENCONTRO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA/Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

### ESTIMATIVA DO TEOR DE MINERAIS EM GRAMÍNEA TROPICAL ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

Mikaelle de Sousa Dutra<sup>1</sup>; Francisca Erlane Brito Martins<sup>1</sup>; John Clay Melo Rodrigues<sup>1</sup>; Daniel Rodrigues Chaves<sup>3</sup>; Marco Aurélio Delmondes Bomfim<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Mestrando do Programa de Pós-Graduação Zootecnia – CCAB – UVA; E-mail:

[mikaelledutra1@gmail.com](mailto:mikaelledutra1@gmail.com), [erlane\\_martins@outlook.com](mailto:erlane_martins@outlook.com), [johnc\\_melo@hotmail.com](mailto:johnc_melo@hotmail.com)

<sup>2</sup>Pesquisador da Embrapa Caprinos e Ovinos – CNPC; E-mail: [marco.bomfim@embrapa.br](mailto:marco.bomfim@embrapa.br)

<sup>3</sup>Doutor em Zootecnia; E-mail: [daniel90chaves@gmail.com](mailto:daniel90chaves@gmail.com)

<sup>4</sup>Orientador

**Resumo:** A espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (NIRS) apresenta-se como alternativa aos métodos analíticos tradicionais para determinação do valor nutritivo das forragens. Os métodos de referência para análise mineral incluem indutivamente plasma de argônio acoplado (ICP), espectroscopia de absorção atômica (AAS) e fluorescência de raios X espectroscopia (XRF). O NIRS mede a interação da radiação infravermelha com qualquer molécula que contenha ligações C-H, N-H, S-H e O-H, e o uso desta tecnologia para determinar a quantidade de minerais puros parece não ter sentido. No entanto, a previsão de alguns minerais em forragens pelo NIRS pode ser possível através da sua associação com a matriz orgânica. Objetivou-se avaliar se a ferramenta NIRS apresenta aplicação para determinar a composição de minerais em capim-mombaça como alternativa à métodos convencionais. As amostras foram analisadas em espectrômetro NIR FOSS<sup>®</sup> 5000 (FOSS *Analytical A/S*, Hillerød, Denmark), com comprimento de onda entre 1100 a 2500 nm (resolução 2 nm), após 3 horas em estufa e 30 minutos em dessecador. Os valores de referência dos teores de fósforo foram determinados pela espectroscopia com azul de molibdênio e para o cálcio foi usada a espectrofotometria de absorção atômica. O método utilizado para desenvolvimento dos modelos foi o de Mínimos Quadrados Parciais (PLS), usando o *software* Unscrambler<sup>®</sup> versão 10.2. O tratamento matemático que propiciou melhor desempenho do modelo foi à correção multiplicativa de sinal. Os valores de desempenho do modelo para cálcio para calibração foram  $R^2 = 0,77$ , RMSEC = 0,82; e validação foram  $R^2 = 0,66$ , RMSECV = 1,00. Para o fósforo foram obtidos  $R^2 = 0,65$ , RMSEC = 0,57; e para validação de  $R^2 = 0,50$ , RMSECV = 0,70. O NIR tem potencial para prever a quantidade de minerais dos alimentos, indiretamente através da interação dos minerais com os compostos orgânicos. Contudo, estudos posteriores faz-se necessário visando desenvolver modelos mais robusto e consequente validação.

**Palavras-Chave:** cálcio, capim-mombaça, fósforo

## INTRODUÇÃO

A espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (NIRS) apresenta-se como alternativa aos métodos analíticos tradicionais para determinação do valor nutritivo das forragens. A utilização desta ferramenta vem acompanhada do aumento do uso de computadores mais potentes, aliado ao desenvolvimento de procedimentos estatísticos multivariados no campo da quimiometria (Stuth et al., 2013). Os métodos de referência para análise mineral incluem indutivamente plasma de argônio acoplado (ICP), espectroscopia de absorção atômica (AAS) e fluorescência de raios X espectroscopia (XRF) (Shenk et al., 1992).

O NIRS mede a interação da radiação infravermelha com qualquer molécula que apresentem ligações C-H, N-H, S-H e O-H. O uso desta tecnologia para determinar a quantidade de minerais puros parece não ter sentido. No entanto, a previsão de alguns minerais em forragens pelo NIRS pode ser possível através da sua associação com a matriz orgânica (Givens e Deaville, 1999).

O cálcio está associado a componentes da parede celular (pectato de cálcio), podendo gerar um espectro (Vázquez de Alzana et al., 1994). Nas plantas, o fósforo dar-se sobretudo na forma orgânica. Nos grãos, está na forma de fitato solúvel ou insolúvel (50-70%), na forma de fosfolipídios (20-30%), fosfoproteínas, ácidos nucleicos e fosfato mineral (8-12%) (De Boever et al., 1994). Portanto, objetivou-se avaliar se a ferramenta NIRS apresenta aplicação para determinar a composição de minerais em capim-mombaça como alternativa à métodos convencionais.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de capim-mombaça (n=16) foram oriundas da área experimental pertencente à Universidade Federal do Tocantins. As amostras foram fracionadas em fração de lâminas verdes (FLV), fração de colmos verdes (FCV), material morto (MM) e material degradável (MDEG), totalizando 64 amostras. O processamento e a obtenção dos espectros das amostras foram realizados no Laboratório de Nutrição Animal, Embrapa Caprinos e Ovinos, Sobral, Ceará. As amostras foram moídas em moinho tipo ciclone (MA020, Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda, Piracicaba, SP, Brasil), em peneira com crivos de 1 mm de diâmetro. Previamente ao processo de escaneamento, as amostras foram colocadas em estufa a 60°C por 3h para estabilizar o teor umidade (Lyons e Stuth, 1992). Em seguida, colocadas em dessecador por 30 minutos para resfriar a temperatura ambiente e analisadas em aparelho NIR FOSS® 5000 (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark).

As análises de referência para os teores de fósforo foram determinadas pela espectroscopia

com azul de molibdênio, e para cálcio foi usada a espectrofotometria de absorção atômica conforme descrito por Silva (1990). Os modelos foram desenvolvidos e validados para predição de minerais da dieta por meio de análise multivariada, utilizando regressão por *Partial Least Square* (PLS) utilizando o *software* Unscrambler® 10.2. Foram aplicados pré-tratamentos visando minimizar interferências decorrente do tamanho de partículas, diferenças de densidade das amostras e interferências ocasionada por efeitos aditivos (ruídos). Os pré-tratamentos foram: correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative Scatter Correction – MSC*), variação normal padrão (*Standard Normal Variate Method – SNV*) e derivada de primeira ou segunda ordem Savitzky-Golay (SG) com janela variando de 1 a 10 pontos. Foram selecionados modelos com base nas seguintes estatísticas: coeficiente de determinação da calibração e validação ( $R^2C$ ,  $R^2V$ ). Será utilizado também como critério a raiz do quadrado médio dos erros de calibração e da validação cruzada (RMSEC, RMSECV) (Naes et al. 2002).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizou-se análise exploratória dos dados para observar a distribuição das amostras e possíveis agrupamentos através da técnica de reconhecimento padrão não supervisionado (*Principal Component Analysis - PCA*). Observou-se formação de grupos distintos que são resultantes da variação da composição bromatológica entre as frações, entretanto, as amostras permaneceram nos limites propostos por *Hottelling* (1993) (Figura 1).

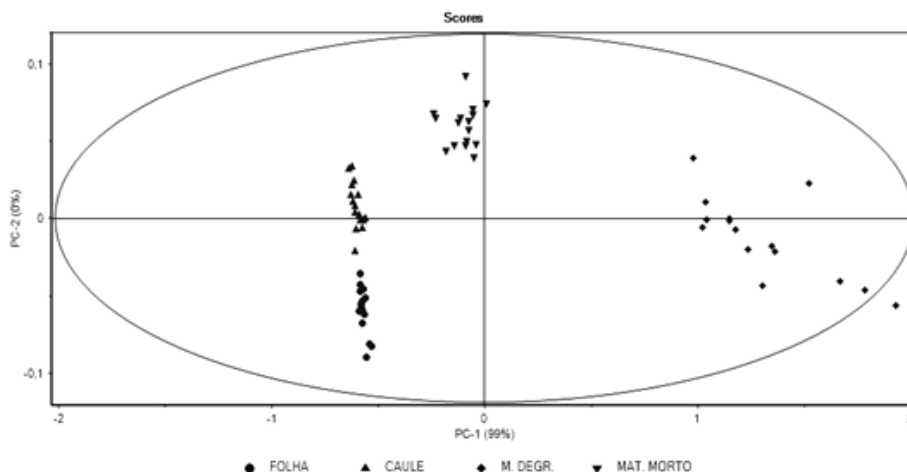


Figura 1- Gráfico de PCA das frações de capim-mombaça com limites de *Hottelling* em aparelho NIR FOSS PC – 1 (99%) versus PC – 2 (0%)

A correção MSC foi o tratameto que apresentou melhores desempenhos para os parâmetros de desempenho dos modelos para cálcio e fósforo (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados estatísticos do desempenho dos modelos de predição

Parametro	Calibração				Validação	
	N*	F•	R <sup>2</sup> ♦	SEC❖	R <sup>2</sup> ♦	SECV†
Cálcio	63	5	0,77	0,82	0,66	1,00
Fósforo	63	5	0,65	0,57	0,50	0,70

\*número de amostras utilizadas; •número de fatores; ♦coeficiente de determinação; ❖erro padrão da calibração; †erro padrão da validação cruzada.

Os comprimentos de onda selecionados para prever o conteúdo de cálcio (Ca) e fósforo (P) são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Os maiores valores de coeficientes da equação de predição de Ca foram obtidos nos comprimentos de onda 1424, 1690, 1996 e 2440 nm. Utilizando o NIRS para predição do teor de minerais em frações botânicas de gramíneas adaptadas a condições semiáridas, Ruano-Ramos et al (1999) obtiveram maiores coeficientes da equação para comprimentos de onda de 1108, 1120, 1156, 1172, 1284, 1892 e 2004 nm. Os maiores valores dos coeficientes da equação de predição de P são 1160, 1414, 2204 e 2212 nm, que são diferentes dos valores encontrados por Ruano-Ramos et al (1999) 1128, 1172, 2188, 2292, 2308, 2336, 2352. Essas diferenças podem estar associadas aos tipos de gramíneas utilizadas nos estudos, e outras características de solo e clima das regiões.

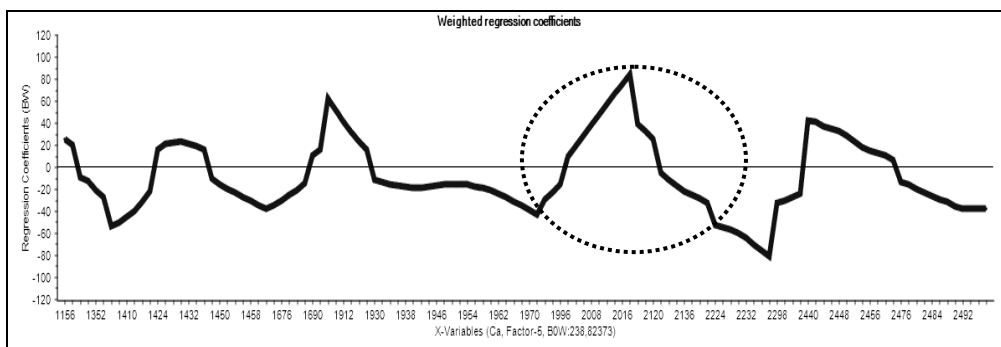


Figura 2 - Coeficientes da regressão do teor de Cálcio em função dos comprimentos de onda da espectroscopia

◦A área pontilhada representa as regiões importantes no espectro

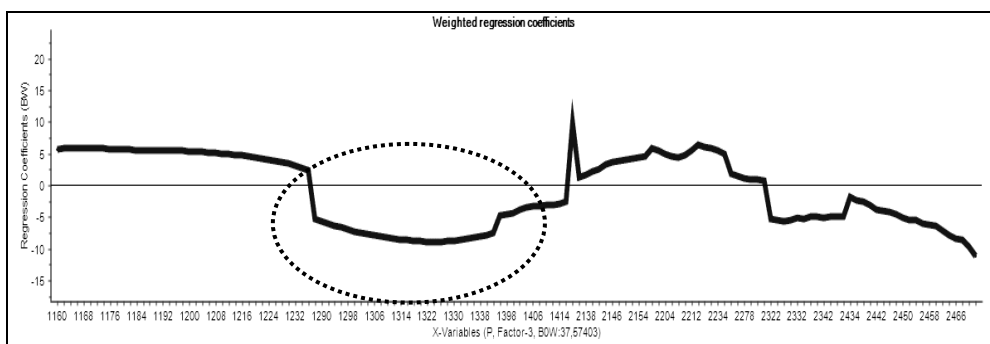


Figura 3 - Coeficientes da regressão do teor de Fósforo em função dos comprimentos de onda da espectroscopia

Apesar do NIRS ser uma ferramenta de previsão de compostos, principalmente, orgânicos, os elementos minerais podem ser medidos indiretamente por regiões correspondentes, em que esses minerais se apresentem complexados a estes compostos. A capacidade de determinar concentrações

de minerais, é provavelmente devido a associações entre minerais e grupos orgânicos funcionais (Shenk et al., 1979; Clark et al, 1987). O cálcio e determinados microminerais (Magnésio) estão associados a componentes da parede celular (Clark (1987). O Ca, por exemplo, apresenta-se na forma de pectato de cálcio (Ca ligado à pectina), ligando-se as paredes celulares de plantas que é uma importante banda de um espectro de reflectância na região do infravermelho próximo.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O NIR tem potencial para prever a quantidade de minerais dos alimentos, indiretamente através da interação dos minerais com os compostos orgânicos. Contudo, estudos posteriores faz-se necessário visando desenvolver modelos mais robusto e consequente validação.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa de estudos concedida. À Embrapa Caprinos e Ovinos pelo financiamento e estrutura para execução desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Clark, D.H., H.F. Mayland, and R.C. Lamb. 1987. Mineral analysis of forages with near infrared reflectance spectroscopy. *Agron. J.* 79:485-490.
- De Boever, J.L., Eeckhout, W., Boucque, C.V., 1994. The possibilities of near infrared reflectance spectroscopy to predict total-P, phytate-P and phytase activity in vegetable feedstuffs. *Neth. J. Agric. Sci.* 42, 357-369.
- Givens, D.I. e Deaville, E.R., 1999. The current and future role of near infrared reflectance spectroscopy in animal nutrition: a review. *Australian Journal of Agricultural Research.* 50, 1131–1145.
- Lyons, R.K. e Stuth, J.W. 1992. Fecal NIRS equations for predicting diet quality of free-ranging cattle. *Journal of Range Management*, 45:3:238-244.
- Naes, T.; Isaksson, T.; Fearn, T. e Davies, T.A. 2002. *User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications.*
- Ruano-Ramos, A.; García-Ciudad, A.; García-Criado, B. Near infrared spectroscopy prediction of mineral content in botanical fractions from semi-arid grasslands. *Animal Feed Science and Technology* 77 (1999) 331-343.
- Shenk, J.S.; Workman, J. e Westerhaus, M.O., 1992. Applications of NIR spectroscopy to agricultural products. In: Burns, D.A., Ciurczak, E.W. (Eds.), *Handbook of Near Infrared Analysis.* Marcel Dekker, USA, pp. 383–431.
- Silva, D. J. *Análise de alimentos (métodos químicos e biológicos)* Viçosa, MG: UFV. 165p., 1990.
- Stuth, J.; Jama, A. e Tolleson, D. 2003. Direct and indirect means of predicting forage quality through near infrared reflectance spectroscopy. *Field Crops Research*, 84:45:56.
- Vázquez de Aldana, B.R., García-Criado, B., García-Ciudad, A., Pérez Corona, M.E., 1995. Estimation of mineral content in natural grasslands by near infrared reflectance spectroscopy. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26(9&10):1383-1396.