

EFEITO DA VARIAÇÃO DA SUAUIZAAÇÃO ESPECTRAL NA ROBUSTEZ DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE METANOL E TEOR ALCOÓLICO EM AGUARDENTES POR FTIR-ATR

António J. A. SANTOS¹; Ilda CALDEIRA^{2,3}; Ofélia ANJOS^{1,4*}

¹Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

²Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária - Unidade Estratégica de Investigação e Serviços de Tecnologia e Segurança Alimentar - Laboratório de Enologia - Unidade de Investigação de Viticultura e Enologia, Dois Portos, Quinta da Almoíña, 2565-191 Dois Portos, Portugal

³ICAAM – Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas, Universidade de Évora, Pólo da Mitra, Apartado 94, 7002-554 Évora, Portugal

⁴Instituto Politécnico de Castelo Branco, Apartado 119, 6001-909 Castelo Branco, Portugal

*Autor correspondente: ofelia@ipcb.pt

RESUMO

No presente estudo pretendeu-se compreender o efeito da variação do número de pontos da suavização espectral (ou filtro digital) no desenvolvimento de modelos de calibração por FTIR-ATR utilizando técnicas PLS-R para determinações rápidas do teor em metanol e do teor alcoólico em aguardentes.

De acordo com o descrito em ANJOS *et al.* (2016) as zonas espectrais identificadas foram 1607-977 cm^{-1} e 3057-2864 + 1292-663 cm^{-1} respetivamente para o teor em metanol e teor alcoólico, com coeficientes de determinação superiores a 96,3 %. O valor de RPD apresenta qualidade suficiente para utilização em laboratório de controlo de qualidade.

Foi avaliada a robustez dos modelos para 5, 9, 13, 17, 21 e 25 pontos de suavização para o pré-processamento usando a *Primeira Derivada* (1stDer), aplicando o algoritmo de Savitzky-Golay.

PALAVRAS-CHAVE: Aguardente, FTIR-ATR, Suavização espectral, RPD.

INTRODUÇÃO

A metodologia FTIR-ATR provou ser muito robusta em estudos de controlo de qualidade e composição de alimentos (ANJOS *et al.*, 2015; GOUVINHAS *et al.*, 2015) bebidas alcoólicas (ANJOS *et al.* 2016; LACHENMEIER, 2007; PALMA, 2002) e na deteção de adulterações dos mesmos (VERSARI *et al.* 2014).

A aplicação da *Primeira Derivada* no tratamento espectral tem-se verificado muito útil pelo facto de detetar o pico dos espectros através da interseção da função derivada com o eixo das abcissas eliminando assim o efeito do deslocamento da linha de base, que pode produzir variações nas medidas das absorvâncias.

Na elaboração dos modelos o filtro de Savitzky-Golay é um filtro de suavização semelhante ao filtro de média móvel, mas baseado no ajuste de regressão polinomial e que permite um melhor ajustamento quando determinados os pontos de suavização a usar em função da matriz estudada (SAVITZKY E GOLAY, 1964). Este filtro apenas se aplica a pré-processamentos derivativos.

Neste trabalho pretende-se avaliar a robustez dos modelos obtidos em FTIR-ATR para controlo de qualidade em aguardentes para 5, 9, 13, 17, 21 e 25 pontos de suavização para o pré-processamento usando a *Primeira Derivada* (1stDer), aplicando o algoritmo de Savitzky-Golay.

MATERIAL E MÉTODOS

Os dados utilizados neste trabalho, relativos ao teor em metanol e teor alcoólico de aguardentes vínicas e bagaceiras com e sem envelhecimento, foram os mesmos que foram utilizado ANJOS *et al.* (2016) para realizar modelos de calibração para os referidos parâmetros com FTIR-ATR. Os respetivos modelos apresentaram um coeficiente de determinação de 99,4 e 97,2 %, erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV) 32,4 g/hL P.A. e 0,37 %, e um desvio residual de previsão (RPD) de 12,8 e 6,0, utilizando 7 e 2 componentes principais respetivamente para os modelos de teor em metanol e teor alcoólico.

Para o presente estudo foram utilizados os 140 valores disponíveis para o teor alcoólico e para o teor em metanol os correspondentes 140 valores referentes aos pontos que se encontravam dentro dos limites legislados.

Foi avaliada a robustez dos modelos para 5, 9, 13, 17, 21 e 25 pontos de suavização para o pré-processamento usando a *Primeira Derivada* (1stDer) para ambas as determinações, foram estudados aplicando o algoritmo de Savitzky-Golay, utilizando as regiões espectrais $1607-977\text{ cm}^{-1}$ e $3057-2864 + 1292-663\text{ cm}^{-1}$, para os mesmos número de componentes principais (7 e 2 respetivamente para o teor em metanol e teor alcoólico) utilizados nas calibrações originais de ANJOS *et al.* (2016).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro 1, encontram-se descritos os diversos parâmetros estatísticos avaliados para as duas calibrações em estudo. Verificou-se um valor médio de 418,0 g/hL P.A. e 38,7 % respetivamente para o teor em metanol e teor alcoólico, com o teor em metanol das amostras a variar de 33,9 até 850,7 g/hL P.A. e o teor alcoólico a apresentar uma gama de valores entre 34,3 e 45,8 %.

A Figura 1 apresenta para as determinações em estudo a variação do coeficiente de determinação, o erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV) e o desvio residual de

previsão (RPD) em função dos pontos de suavização: 5, 9, 13, 17, 21 e 25 para o pré-processamento usando a *Primeira Derivada* (1stDer).

Quadro 1 - Parâmetros estatísticos referentes às determinações analíticas para o teor em metanol e teor alcoólico.

Parâmetros estatísticos	Teor em metanol	Teor alcoólico
Número de amostras	140	140
Mínimo	33,9 g/hL P.A.	34,3 % v/v
Máximo	850,7 g/hL P.A.	45,8 % v/v
Média	418,0 g/hL P.A.	38,7 % v/v
Desvio Padrão	286,7 g/hL P.A.	2,2 % v/v
Coefficiente de Variação (%)	68,6	5,8

Para o teor em metanol em aguardentes, a variação dos pontos de suavização permitiu obter valores do coeficiente de determinação (r^2) entre 98,2 e 99,1 %, erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV) entre 26,6 e 38,3 g/hL P.A. e o desvio residual de previsão (RPD) com valores entre 7,5 e 10,8. Para o teor alcoólico os valores do coeficiente de determinação (r^2) variaram entre 96,9 e 97,2 %, enquanto o erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV) entre 0,37 e 0,39 % e o desvio residual de previsão (RPD) com valores entre 5,7 e 5,9. Os melhores valores de r^2 encontrados para os modelos de calibração para teor alcoólico são os observados por ANJOS *et al.* (2016). No entanto, aplicando esta metodologia conseguem-se melhorar ligeiramente os valores de erro médio padrão da validação cruzada e desvio residual de previsão. Para os valores da concentração do teor em metanol os resultados são igualmente bons, mas ligeiramente inferiores aos encontrados por ANJOS *et al.* (2016), dado que o melhor modelo encontrado para a calibração e com maior número de pontos era o *Correção Multiplicativa de Dispersão* (MSC). No entanto, é de referir que aqui apenas se estudava o efeito do número de pontos de suavização quando utilizado o pré-processamento de *Primeira Derivada*.

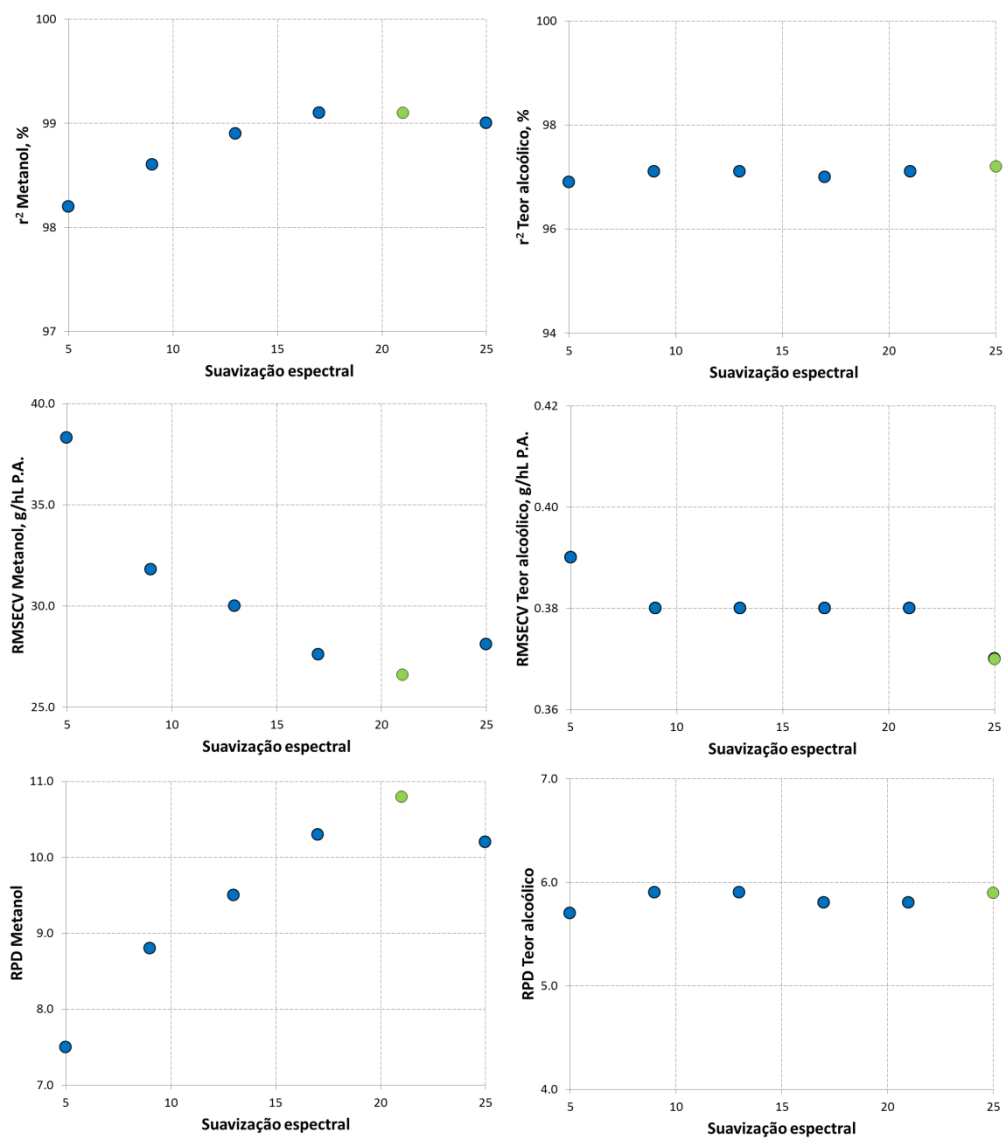


Figura 1 – Variação do coeficiente de determinação, erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV) e o desvio residual de previsão (RPD), para composição do teor em metanol e teor alcoólico em função de diferentes pontos de suavização (5, 9, 13, 17, 21, 25) para o conjunto de 140 amostras.

Sempre que num estudo de calibração em FTIR-ATR a performance dos modelos com pré-processamento derivativo sejam superiores aos dos outros modelos em que se apliquem pré-processamentos não derivativos, deve verificar-se se a melhor escolha dos modelos tem em conta o número adequado de pontos de suavização.

Pela análise da Figura 1 verifica-se que para as determinações analíticas em estudo os melhores pontos de suavização seriam 21 e 25 respetivamente para a concentração do teor em metanol e teor alcoólico. Estes pontos de suavização permitem obter os melhores indicadores de qualidade da validação cruzada dos modelos; com elevado coeficiente de determinação (r^2) e desvio

residual de previsão (RPD), e ainda o menor valor possível de erro médio padrão da validação cruzada (RMSECV).

A Figura 2 ilustra a validação cruzada obtida para o teor em metanol (a) e o teor alcoólico (b) para o melhor ponto de suavização (21 e 25 respetivamente), entre os valores preditos pelos modelos de validação cruzada e os valores obtidos em laboratório.

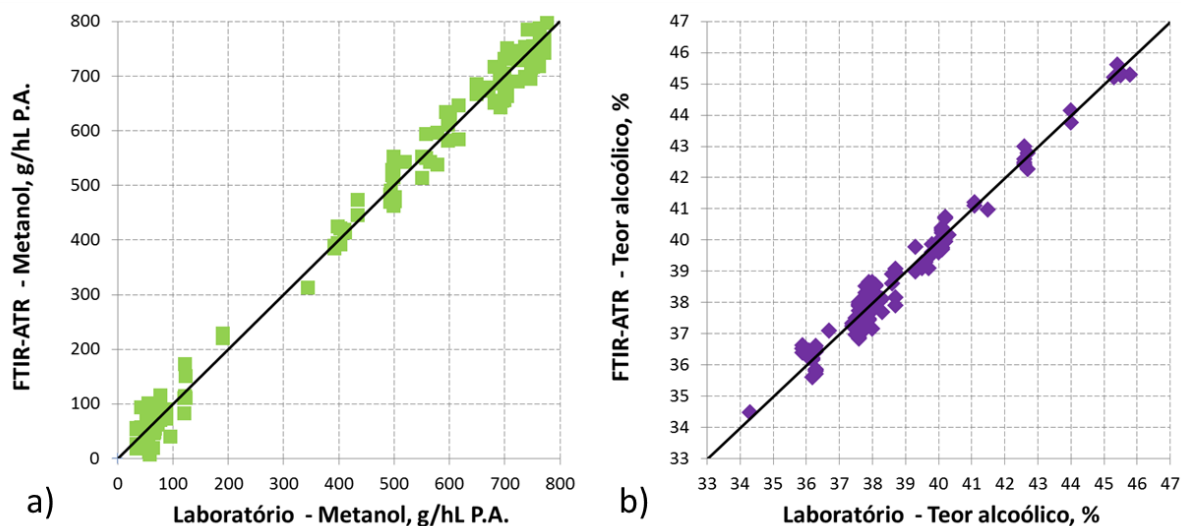


Figura 2 – Relação entre os valores preditos pelo modelo de validação cruzada e os valores da concentração em metanol (a) e teor alcoólico (b) obtidos em laboratório para o conjunto de 140 amostras, para o valor selecionado.

CONCLUSÕES

O presente trabalho, demonstrou a importância de um estudo prévio na escolha do número de pontos de suavização para os pré-processamentos de *Primeira Derivada* (1stDer) a utilizar em modelos de calibração de teor em metanol e teor alcoólico para controlo de qualidade em aguardentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, O., CAMPOS, M. G., RUIZ, P. C., ANTUNES, P. (2015). Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey. *Food Chemistry*, 169, 218–223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.138>.

ANJOS, O., SANTOS A.J.A., ESTEVINHO, M.L., CALDEIRA, I. (2016). FTIR-ATR spectroscopy applied to quality control of grape-derived spirits. *Food Chemistry*, 205, 28-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.128>.

GOUVINHAS, I., DE ALMEIDA, J. M. M. M., CARVALHO, T., MACHADO, N., BARROS, A. I. R. N. A. (2015). Discrimination and characterisation of extra virgin olive oils from three cultivars in different maturation stages using Fourier transform infrared spectroscopy in tandem with chemometrics. *Food Chemistry*, 174, 226–232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.037>.

LACHENMEIER, D.W. (2007). Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, 101(2), 825–832.

PALMA, M. (2002). Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks. *Talanta*, 58(2), 265–271. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00244-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00244-8).

Savitzky, A., Golay, M.J. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*. 36(8), 1627-1639.

VERSARI, A., LAURIE, V.F., RICCI, A., LAGHI, L., PARPINELLO, G.P. (2014). Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches. *Food Research International*, 60:2-18.