

Capítulo 36

Uso de técnicas espectroscópicas (uv-vis) para classificação e detecção de cereais não maltados em cervejas comerciais.

Ana Caroline De Souza Silva*¹; Danielly Araujo Nobre²; Emily Sabrina Castor Martins³; Verônica Martins Alves Souza⁴; Rodolpho César Dos Reis Tinini⁵.

Resumo

A bebida fermentada a partir de água, cereais maltados (podendo conter outros adjuntos) e lúpulo, denomina-se cerveja. O uso de técnicas de análise rápidas pode vir a ser uma alternativa para a melhoria do processo, redução dos custos e tornar o processo de análise mais seguro livre de fraudes, garantindo um produto de qualidade ao consumidor. Propõe-se como objetivo a obtenção de subsídios que permitam a aplicação de técnicas de instrumentação não destrutiva (Espectroscopia UV-Vis) para auxílio no processo de análise de qualidade de cerveja utilizando mineração de dados. Foram utilizadas para as análises dez variedades comerciais de cervejas tipo lager, divididas entre puro malte e com adjuntos. Para análise espectroscópica foram analisadas em um espectrofotômetro de absorvância no espectro UV-Vis (Ultravioleta – Visível) no espectro de 200 as 800nm. Quanto às análises físico-químicas foram avaliadas a cor (EBC) e pH, com um total de três repetições por marca em triplicata, totalizando 90 amostras. Após as análises laboratoriais os dados foram processados e analisados através de sistemas inteligentes de classificação supervisionada (SVM – Support Vector Machine, ANN – Artificial Neural Network, e KNN), visando verificar a separação entre as classes indicadas e também em faixas de qualidade físico-química utilizando os softwares Spyder e Orange em linguagem de programação Python. Observou-se também que a utilização de técnicas espectroscópicas no espectro UV-Vis para análises rápidas de qualidade, apresentam potencial para distinção de detecção de uso de adjuntos cervejeiros e possíveis fraudes ou contaminações na indústria, e por órgãos de análise de qualidade, garantindo a qualidade do produto e evitando danos ao consumidor.

Palavras-chave: Adjuntos. Bebida. Cor. Qualidade.

¹ Acadêmica do curso de Engenharia de Alimentos – UFMG: carol_souza95@yahoo.com.br

² Acadêmica do curso de Engenharia de Alimentos – UFMG: nobredanielly@yahoo.com.br

³ Acadêmica do curso de Engenharia de Alimentos – UFMG: ecemilypassarinho94@gmail.com

⁴ Acadêmica do curso de Engenharia de Alimentos – UFMG: samartins01.veronica@gmail.com

⁵ Doutor/Professor – Instituto de Ciências Agrárias, UFMG: rodolphotinini@ica.ufmg.br

Introdução

A bebida fermentada a partir de água, cereais maltados (podendo conter outros adjuntos) e lúpulo, denomina-se cerveja. Atualmente, a inserção de adjuntos na cerveja como uma substituição parcial da cevada milho, arroz ou açúcar é uma prática comum, como o uso de estabilizantes químicos e antioxidantes, o que segundo alguns autores pode trazer prejuízos a qualidade do produto (DI GHIONNO *et al.*, 2017; GATRELL; REID; STEIGER, 2018; NERY; KUBOTA, 2016).

Um mercado em franca expansão como o cenário brasileiro é palco de inúmeras discussões sobre qualidade da bebida bem como sua composição, assim, observamos um rearranjo dos consumidores e um crescimento da procura por produtos intitulados puro malte. Isto traz aos produtores um grande interesse em analisar os atributos básicos da cerveja, visando adequar o seu produto, entender as preferências do consumidor e reformular suas receitas.

Existem técnicas de detecção rápida e não destrutivas que podem ser muito úteis para monitorar e gerenciar diferentes fraudes na indústria de bebidas. Neste sentido, o uso de técnicas de análise rápidas pode vir a ser uma possibilidade para a melhoria do processo, redução dos custos e tornar a análise mais segura, livre de fraudes, garantindo um produto de qualidade ao consumidor. (COELHO DE OLIVEIRA *et al.*, 2017; PALACIOS-MORILLO *et al.*, 2013).

Dentre as opções de análise rápida, os estudos espectrais por absorvância e transmitância no espectro visível mostram seu potencial de uso como base para o desenvolvimento de sistemas de detecção e avaliação de componentes químicos e características físicas, além de outras propriedades, estas técnicas tem por propriedade gerar uma grande quantidade de características dos produtos, o que faz necessário a interpretação adequada dos mesmos.

Para tanto, faz se necessário o uso de técnicas matemáticas para agrupamentos, classificações e predições, dentre tantas temos a utilização da mineração de dados, que se trata de uma técnica que aborda a análise em grandes bases de dados, seja para tomada de decisão ou conhecimento das características de um determinado objeto de estudo, são muito aplicadas na indústria agroalimentar, seja para análise de produtos agrícolas, alimentos processados, bebidas, etc.

Propõe-se como objetivo deste estudo a aplicação de técnicas de instrumentação não destrutiva (Espectroscopia UV-Vis) para auxílio no processo de análise de qualidade de cerveja utilizando mineração de dados.

Material e Métodos

O experimento foi realizado no Centro de Pesquisa em Ciências Agrárias (CPCA), no Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais (ICA-UFMG), localizado em Montes Claros, norte de Minas Gerais.

Foram utilizadas dez amostras de cervejas comerciais classificadas como *American Standard Lager*, de acordo com a classificação da *Brewers Association (BA)*, estas dez amostras foram divididas em cinco amostras consideradas “cerveja puro malte” e cinco amostras consideradas “cerveja com adjuntos”. As amostras utilizadas estavam acondicionadas em latas de alumínio e foram adquiridas em uma rede de supermercados na cidade de Montes Claros – MG, todos os produtos foram acondicionados em temperatura ambiente para posterior análise em laboratório.

Para o estudo dos produtos, cada marca foi analisada em triplicata, totalizando 30 amostras de produto, mas devido a uma avaliação de outliers através da análise de χ^2 , 2 amostras foram retiradas, fato este pode ter ocorrido por falha na leitura do equipamento, finalizando assim um total de 28 amostras (13 – “cerveja puro malte” e 15 – “cerveja com adjuntos”).

A avaliação não destrutiva através da espectroscopia foi realizada em um espectrofotômetro de absorbância no espectro UV-Vis (Ultravioleta – Visível) nos comprimentos de ondas de 200 as 800 nm. As amostras utilizadas seguiram o padrão de 3 repetições por marca e diluição em água destilada de 30x o volume da amostra, em seguida foi coletado o espectro de absorbância para cada amostra.

As análises físico-químicas para caracterização das amostras foi realizada através das medidas de cor (EBC), acidez titulável total (mEq.l^{-1}) e pH (AOAC, 2012; TECHNICAL COMMITTEE, 2011).

O conjunto de dados espectrais coletados através de espectroscopia no UV-Vis foi submetido a um estudo de mineração de dados, as amostras foram organizadas em uma matriz *Dataset m x n* (m – colunas e n – linhas), nas colunas temos a resposta espectral da amostra nos comprimentos de onda coletados, e nas linhas temos as amostras de cerveja em suas respectivas repetições. Em seguida, foram aplicados algoritmos de classificação (knn, Redes Neurais Artificiais e Support Vector Machine).

Antes da modelagem e aplicação de cada técnica de classificação os dados foram separados em Train Data e Test Data, o Train Data foi composto por 70% das amostras (Modelagem) e o Test Data com 30% das amostras (Validação).

Para avaliar a qualidade dos dados, foi avaliado a matriz de confusão dos dados de classificação e calculados as figuras de mérito do modelo (Acurácia, Precisão e Sensibilidade), os

dados foram modelados e analisados utilizando as ferramentas Spyder e Orange3 em ambiente de programação Python.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi analisado as características físico - químicas cor (EBC) e pH das amostras de cerveja (Tabela 1). Os diferentes tratamentos foram analisados para verificar se há uma diferença entre as amostras, e se é possível classificá-las através de técnicas espectroscópicas e de mineração de dados, procurando também um indicativo de melhor técnica para tal.

Tabela 1 – Caracterização físico-química das amostras “cerveja puro malte” e “cerveja com adjuntos”

		COR(EBC)									
Cervejas/Amostra		PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	T6	T7	T8	T9	T10
1		3.66	4.10	4.27	5.08	3.01	3.88	2.79	3.05	3.28	2.84
2		3.57	4.06	4.25	5.14	3.07	3.92	2.84	3.26	3.36	2.67
3		3.53	4.04	4.33	5.14	3.07	3.92	2.81	3.21	3.36	2.84
Média		3.58	4.07	4.28	5.12	3.05	3.91	2.81	3.18	3.33	2.78
Desvio Padrão		0.07	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.11	0.05	0.10
		Ph									
Cervejas/Amostra		PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	T6	T7	T8	T9	T10
1		4.67	4.46	4.27	4.27	4.35	4.31	4.27	4.07	4.25	3.95
2		4.23	4.40	4.26	4.26	4.34	4.31	4.26	4.08	4.27	3.91
3		4.24	4.43	4.36	4.36	4.38	4.29	4.26	4.10	4.32	3.90
4		4.36	4.40	4.27	4.27	4.34	4.31	4.27	4.03	4.27	3.99
5		4.29	4.41	4.27	4.27	4.38	4.36	4.28	3.99	4.28	4.00
6		4.31	4.41	4.36	4.36	4.37	4.34	4.31	3.98	4.29	4.02
7		4.27	4.44	4.31	4.31	4.34	4.36	4.32	4.02	4.28	3.94
8		4.28	4.41	4.27	4.27	4.44	4.35	4.35	3.97	4.30	3.90
9		4.30	4.44	4.20	4.20	4.38	4.37	4.35	4.04	4.31	3.88
Média		4.33	4.42	4.29	4.29	4.37	4.33	4.30	4.03	4.29	3.94
Desvio Padrão		0.13	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.02	0.05

Fonte: Dos autores, 2019.

Nas construções dos modelos de classificação, foi possível verificar que podemos classificar e separar através de espectroscopia no UV-Vis diferentes tratamentos analisados. Logo, a aplicação de técnicas de espectroscopia UV-Vis e classificação através de mineração de dados, mostram potencial para análises rápidas em cervejas comerciais.

A Tabela 1 mostra os valores para caracterização das amostras e foi realizada através das medidas de cor (EBC) e pH, estes resultados obtidos para estas amostras, se mostraram similares aos apresentados por DI GHIONNO *et al.* (2017), principalmente para os valores de pH variando entre 4.7 a 3.9, os valores mais próximos encontrados pelo autor se aproximam dos valores encontrados pelas “cerveja puro malte”. Para cor os valores se diferem principalmente na “cerveja com adjuntos”, isto se dá por cereais não maltados ou adjuntos que contribuem para o aumento do açúcar no mosto não apresentarem contribuição para cor do mesmo. O que pode interferir na cor mais baixa na escala EBC, diferente da “cerveja puro malte”.

Após a análise físico-química, foi feita a construção dos modelos de classificação com os dados de absorvância extraídos do espectrofotômetro UV-VIS, este modelamento foi construído através dos classificadores, knn, Redes Neurais Artificiais e Support Vector Machine, e a seguir são apresentadas a análise de qualidade dos modelos através da matriz de confusão e as figuras de mérito (Tabela 2).

A Tabela 2 demonstra para que os modelos apresentam valores de porcentagem de acertos acima de 70% para todas as classificações, o que indica que estes são adequados para classificação, com detalhe para o melhor rendimento para o modelo de KNN, que apresentou valores de 100% de classificação para amostras de “cerveja com adjunto”, além de alta acurácia e precisão (0.89 e 0.81 respectivamente) indicando assim uma excelente aplicabilidade para este tipo de análise, mostrando sua eficiência assim como descrito por GEORGOULI; MARTINEZ DEL RINCON; KOIDIS (2017), que utilizou o mesmo classificador para predição de adulteração em azeite extravirgem.

Quando analisamos a rede neural observamos que no mesmo contexto de classificação BINETTI *et al.* (2017), também trabalhando com azeite de oliva, conseguiu boas classificações entre diferentes marcas, indicando também excelente uso desta técnica para classificação em machine learning. Mesmo apresentando valores mais baixos que o KNN, podemos considerar que uma porcentagem da classificação de 85.7 e 78.6% para cerveja com adjuntos e cerveja puro malte, são valores considerados bons, indicando baixo erro e uma boa aplicabilidade.

O mesmo ocorreu para o SVM, porém com menor valor, com todos acima de 70%, isso indica que é um método que apresenta potencial, mas necessita de uma melhor análise dos parâmetros do modelo para futuros testes e aplicações.

Tabela 2 – Parâmetros da matriz de confusão para análise dos modelos computacionais de classificação, valores de predição e o atual expressos em porcentagem (%) e os valores totais de amostras classificadas em número de amostras (n).

MATRIZ de CONFUSÃO			
KNN	Predito (%)		Total (n)
Atual (%)	100	18.8	15
	0	81.2	13
Total (n)	12	16	28
SVM	Predito (%)		Total (n)
Atual (%)	84.6	26.7	15
	15.4	73.3	13
Total (n)	13	15	28
ANN	Predito (%)		Total (n)
Atual (%)	85.7	21.4	15
	14.3	78.6	13
Total (n)	14	14	28
FIGURAS DE MÉRITO			
Modelo/FM	Acurácia	Precisão	Sensibilidade
KNN	0.89	0.81	1
SVM	0.78	0.73	0.84
ANN	0.82	0.78	0.84

Fonte: Dos autores, 2019.

Conclusão

Desta forma, a utilização de técnicas espectroscópicas no espectro UV-Vis juntamente com o uso de modelos de mineração de dados para análises rápidas de qualidade apresentam potencial para distinção de detecção de uso de adjuntos cervejeiros e possíveis fraudes ou contaminações na indústria, e por órgãos de análise de qualidade, garantindo a qualidade do produto e evitando danos ao consumidor.

Assim o potencial uso de técnicas espectroscópicas para monitorar e avaliar de forma rápida a qualidade de cervejas comerciais deve ser aprofundado, para que possam ser transferidos para o setor produtivo, contribuindo, com os produtores de cervejas, consumidores e órgãos de fiscalização.

Referencias

- AOAC. **Official methods of analysis**. 19. ed. Arlington: [s.n.].
- BINETTI, G. *et al.* Cultivar classification of Apulian olive oils: Use of artificial neural networks for comparing NMR, NIR and merceological data. 2017.
- COELHO DE OLIVEIRA, H. *et al.* Rapid monitoring of beer-quality attributes based on UV-Vis spectral data. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 2, p. 1686–1699, 2017.
- DI GHIONNO, L. *et al.* Comparative study on quality attributes of gluten-free beer from malted and unmalted teff [*Eragrostis tef* (zucc.) trotter]. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 746–752, 2017.
- GATRELL, J.; REID, N.; STEIGER, T. L. Branding spaces: Place, region, sustainability and the American craft beer industry. **Applied Geography**, v. 90, p. 360–370, 2018.
- GEORGOULI, K.; MARTINEZ DEL RINCON, J.; KOIDIS, A. Continuous statistical modelling for rapid detection of adulteration of extra virgin olive oil using mid infrared and Raman spectroscopic data. **Food Chemistry**, v. 217, p. 735–742, 2017.
- NERY, E. W.; KUBOTA, L. T. Integrated, paper-based potentiometric electronic tongue for the analysis of beer and wine. **Analytica Chimica Acta**, v. 918, p. 60–68, abr. 2016.
- PALACIOS-MORILLO, A. *et al.* Differentiation of tea varieties using UV-Vis spectra and pattern recognition techniques. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 103, p. 79–83, 2013.
- TECHNICAL COMMITTEE, A. Sampling. **ASBC Methods of Analysis**, p. 2–3, 2011.