

MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA CLASSIFICAÇÃO DE CERVEJAS POR MEIO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Késia Nunes Leite ¹
Maria Larissa da Silva Flor ²
Maria Luíza Ferreira de Andrade ³
Allan Nilson de Sousa Dantas ⁴

INTRODUÇÃO

A indústria cervejeira, afim de atender a um consumidor cada vez mais exigente, vem investindo em técnicas que ampliem cada vez mais a qualidade de suas produções, visando satisfazer os parâmetros de controle de qualidade previamente à etapa de comercialização. Para tanto, faz-se necessário o investimento em metodologias de pesquisa que visem desenvolver métodos simples, rápidos, de baixo custo e quimicamente verdes e que, além de tudo isso, apresentem resultados eficientes para monitorar os parâmetros de qualidade. Existem diferentes métodos utilizados no controle de qualidade das cervejas, que são bebidas [1].

Do ponto de vista conceitual, a cerveja é descrita como uma bebida alcoólica obtida por meio da fermentação de uma fonte de amido em que a cevada maltada é o mais comum, levando também em sua composição lúpulo e fermento. A água é um ingrediente importante no processo, e frutas, ervas e outras plantas podem ser acrescentadas afim de conceder características únicas aos produtos finais [2].

Existem várias marcas, tipos/estilos de cerveja atualmente disponíveis no mercado e isso significa que há uma grande diversidade na forma de fabricação, graças a aditivos utilizados que influenciam na cor e no sabor do produto final. No Brasil, o registro, a padronização, a classificação e a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas competem ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, segundo o Decreto Nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994. Apesar disso, os processos atuais de fiscalização não têm se mostrado eficazes para a identificação precisa de adulteração de cervejas [3].

Esta classe de bebidas sofre constantemente com fraudes de diversos tipos, sendo uma das mais comuns a “troca de rótulo”, onde rótulos de cervejas de valor de mercado mais alto são colocados em bebidas de valor comercial inferior [4]. O processo de fabricação das cervejas independente da marca e se inicia com a extração dos componentes importantes do malte por meio de etapas como secagem e torragem, seguidas da fervura do líquido, acréscimo do lúpulo e por fim, a fermentação [4 – 5].

Portanto, este trabalho tem por objetivo desenvolver um método de classificação de cervejas utilizando métodos de classificação para identificar cervejas de diferentes fabricantes e assim, possibilitar uma rápida análise de padrões de qualidade ou ainda adulterações nas amostras, utilizando parâmetros físico-químicos e espectrométricos.

¹ Aluna do Curso Técnico Integrado em Química do IFRN Campus Nova Cruz, kesialeite1205@gmail.com;

² Aluna do Curso Técnico Integrado em Química do IFRN Campus Nova Cruz, lariiflor43@gmail.com;

³ Aluna do Curso Técnico Integrado em Química do IFRN Campus Nova Cruz, luyzaandrade7@gmail.com

⁴ Professor orientador: Doutor em Química, IFRN Campus Nova Cruz, allan.dantas@ifrn.edu.br.

METODOLOGIA

Todos os experimentos desenvolvidos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Instrumentação Analítica do Instituto Federal do Rio Grande do Norte *campus* Nova Cruz, utilizando os equipamentos e materiais disponíveis no mesmo.

Amostras ($n = 68$) de cervejas dos tipos dos tipos *Lager* e *Pilsen* de 7 fabricantes distintos foram adquiridas no comércio local da cidade de Nova Cruz - RN. Previamente à realização das análises, as amostras foram degaseificadas mediante processo de sonicação utilizando um banho ultrassônico (ECO-SONICS, Q9.5/40a) durante 20 minutos com frequência de sonicação de 40kHz; os parâmetros físico-químicos avaliados foram pH (BEL, Modelo W3B), Condutividade (NOVA, NI CVM), Turbidez (HACH, 2100N) e ainda foram obtidos os espectros de absorvância na região do UV-Vis (faixa de 190nm – 799nm). Para realização da análise multivariada dos dados obtidos utilizou-se o software quimiométrico *The Unscrambler 10.3X (CAMO, Norway)*. Neste sentido, afim de investigar as características de distribuição das amostras, foram feitas análises de componentes principais (PCA), análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e por fim buscou-se desenvolver a construção de um modelo de classificação baseado em SIMCA.

DESENVOLVIMENTO

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é caracterizada como uma ferramenta de análise multivariada de dados que tem por objetivo reduzir a dimensionalidade de uma matriz de dados por meio da utilização de novas componentes derivadas das variáveis originais, ou seja, explicar a estrutura da variância e covariância de um vetor aleatório, composto de p -variáveis aleatórias, por meio de combinações lineares das variáveis originais [6]. A ferramenta matemática foi idealizada por Pearson (1901) e uma descrição de métodos computacionais práticos veio muito mais tarde com Hotelling (1933, 1936) que usou com o propósito determinado de analisar as estruturas de correlação. A PCA é uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si, num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original [7]. A PCA é a técnica mais conhecida e está associada à ideia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação, contudo é importante ter uma visão conjunta de todas ou quase todas as técnicas da estatística multivariada para resolver a maioria dos problemas práticos, também é associada à ideia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados. Essas combinações lineares são chamadas de componentes principais e são não correlacionadas entre si.

A Modelagem Independente Suave de Analogia de Classe (SIMCA, do inglês) é baseada em um modelo de PCA para cada classe de um conjunto de treinamento definido. Amostras desconhecidas são então comparadas aos modelos de classes e atribuídas às classes de acordo com sua proximidade às amostras de treinamento. O SIMCA é conhecido como um método de reconhecimento de padrões supervisionado, pois os modelos de PCA individuais definem regras de classificação [8].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa foi a de desgaseificação das amostras, fazendo uso do banho ultrassônico, durante por um banho de 20 minutos. Este processo remove o CO₂ presente nas bebidas, que comumente provoca interferência em medições analíticas.

Em relação aos parâmetros avaliados, o valor médio do pH das amostras estudadas foi de $4,03 \pm 0,21$, com valores máximo e mínimo de, respectivamente 4,38 e 3,62; já para os valores de condutividade, a média avaliada foi de $1569,51 \pm 399,9 \mu\text{Scm}^{-1}$. Este parâmetro apresentou considerável diferença entre as amostras, com valores máximo e mínimo de, respectivamente 2340,00 e 1074,00 μScm^{-1} . A análise de turbidez apresentou uma média de $3,33 \pm 1,22$ NTU, com valores máximo e mínimo de, respectivamente 6,40 e 1,55 NTU. Assim, percebe-se que a variável pH não se apresentou com boas perspectivas de distinção entre as amostras analisadas, diferentemente das variáveis condutividade e turbidez, as quais tendo em vista a amplitude da variação entre os valores, são proeminentes para fins de classificação.

Com o intuito de buscar semelhanças e diferenças no conjunto de dados obtidos, uma Análise Hierárquica de Grupos e uma Análise de Componentes Principais foram empregadas. Por meio da análise do dendrograma obtido pela HCA (método HSL e distância euclidiana), observou-se que as amostras de cerveja definidas em termos de pH, condutividade e turbidez se agruparam no dendrograma por meio da formação de 7 grupos distintos; porém este método de análise não conseguiu diferenciar em classes todas as amostras estudadas. Isso indica que a classificação das amostras é de fato baseada em na similaridade química, mas não está tão bem definida como poderia ser.

Ao aplicar-se a análise de componentes principais (algoritmo NIPALS com validação cruzada) no conjunto de dados, obteve-se um resultado de maior significância. O resultado mostrou que com uma componente principal foi suficiente para explicar cerca de 100% da variância total do conjunto de dados. Foi observado por meio dos resultados obtidos na PCA (dados auto escalados) que se promoveu o agrupamento das amostras de cervejas entre os fabricantes, permitindo classificar cada amostra dentro de uma classe específica. As duas variáveis que contribuíram para a separação foram a condutividade e a turbidez, sendo pH um parâmetro irrelevante, como já se suspeitava durante a etapa de análise descritiva dos dados. Com isso, embora a análise de componentes principais não seja um método usualmente indicado para análise e classificação, mostrou-se uma ferramenta interessante para estudos até mesmo de adulteração das bebidas, sendo capaz de detectar por exemplo um fraude de troca de rótulo da bebida, onde fraudadores costumam trocar a embalagem de bebidas de maior valor comercial por uma mais barata, trazendo prejuízos ao consumidor, que em muitos dos casos acaba não percebendo que está sendo vítima de um golpe. Ainda em fase de tratamento dos dados obtidos, busca-se, a partir dos dados experimentais, construir um modelo SIMCA com base nos espectros UV-Vis obtidos para as amostras em estudo, afim de construir um modelo mais robusto de classificação, que permitirá atestar com maior grau de certeza a ocorrência de possíveis fraudes como troca de rótulo, além de ser capaz de verificar mudanças que possam ocorrer nas características sensoriais do produto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de novas tecnologias tem apresentado grande importância para o mercado cervejeiro nos últimos anos. Neste sentido, os métodos quimiométricos tem se mostrado promissores para auxiliar no controle de qualidade de diversos setores industriais, bem como refletem diretamente na qualidade dos produtos que chegam até o consumidor. Por outro lado, um bom controle de qualidade também promove redução de gastos no decorrer do processo de fabricação. Logo, o estudo em questão apresentou uma proposta de análise e classificação de cervejas amplamente consumidas no Brasil, sendo prático, de baixo custo e quimicamente verde, corroborando com as boas práticas exigidas para uma produção e consumo mais ambientalmente corretas. O modelo de classificação obtido por meio da Análise de Componentes Principais foi promissor na distinção entre as amostras de cervejas de diferentes fabricantes, podendo auxiliar na identificação de fraudes como troca de rótulos de amostras de cervejas. Como etapas futuras, serão empregadas outras técnicas de classificação (SIMCA), necessitando de um maior número de amostras para análises posteriores.

Palavras-chave: Cerveja, Quimiometria, PCA, HCA, SIMCA.

REFERÊNCIAS

1. BOFF, L. G. F. Estudo do Potencial da Utilização de Espectroscopia para Classificação de Cervejas. 2018
2. DE OLIVEIRA, H. C.; FILHO, J. C. E. C.; ROCHA, J. C.; NÚÑEZ, E. G. F. Rapid monitoring of beer-quality attributes based on UV-Vis spectral data. *International Journal of Food Properties*, v. 20, n. 2, 2017.
3. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização de bebidas*. Brasília, DF, 1994.
4. DE ALMEIDA, J. M.; DA SILVA, J. C. J. *Espectrofotometria UV-Vis*, 2018. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-2-UV-Vis-1o-Sem-2018-parte-1.pdf>>. Acesso em: 08 de agosto de 2019.
5. DE ALMEIDA, J. M.; DA SILVA, J. C. J. *Espectrofotometria UV-Vis*, 2018. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-2-UV-Vis-1o-Sem-2018-parte-1.pdf>>. Acesso em: 08 de agosto de 2019.
6. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, 1999 (724 – 731).
7. HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; JUNIOR, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. *Engineering and Science*, 2016 (1-5).

8. CAMO, 2019. Disponível em < <https://portal.camo.com/login.php>> . Acesso em: 10 de agosto de 2019.