UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS MESTRADO EM INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS

LETICIA DARLLA CORDEIRO

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E IMAGENS DIGITAIS NO CONTROLE DE QUALIDADE DE FARINHA DE TRIGO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO 2020

LETICIA DARLLA CORDEIRO

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E IMAGENS DIGITAIS NO CONTROLE DE QUALIDADE DE FARINHA DE TRIGO

Multivariate Calibration and Digital Images in Wheat Flour Quality Control

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Inovações Tecnológicas em Gestão da Produção e Qualidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Valderrama

CAMPO MOURÃO

2020



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Campo Mourão



LETICIA DARLLA CORDEIRO

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E IMAGENS DIGITAIS NO CONTROLE DE QUALIDADE DE FARINHA DE TRIGO.

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Inovações Tecnológicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Inovações Tecnológicas.

Data de aprovação: 13 de Novembro de 2020

Prof.a Patricia Valderrama, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof Edvani Curti Muniz, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof.a Marcilene Ferrari Barriquello Consolin, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/11/2020.

RESUMO

A farinha de trigo é um dos produtos mais consumidos no mundo. Nas indústrias de moagem de trigo diferentes análises reológicas e físico-químicas são realizadas para determinar as especificações da farinha. Essas são análises de rotina que demandam tempo na sua execução, e, são extremamente importantes ao processo. No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia alternativa para essas análises utilizando imagens digitais e calibração multivariada utilizando mínimos quadrados parciais (PLS). O método proposto mostrou-se eficaz na determinação dos parâmetros de qualidade da farinha, com indicadores de exatidão avaliados por meio dos erros nas etapas de calibração e validação externa, bem como a consideração do ajuste. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de utilização de imagens digitais aliada à calibração multivariada por PLS na determinação de umidade, cor, cinzas, tempo de queda, glúten, força, resistência da massa à deformação, extensibilidade da massa, relação de tenacidade/extensibilidade, e índice de elasticidade em amostras de farinha de trigo provenientes da indústria de moagem de trigo. Os modelos apresentaram-se lineares, de acordo com o gráfico dos resíduos que mostrou uma distribuição aleatória dos erros. O método proposto é uma alternativa aos métodos convencionais para determinação das análises já descritas, destacando-se as vantagens de apresentar menor custo, maior rapidez nas determinações, além de não gerar resíduos.

Palavras-chave: Farinha de trigo. Quimiometria. Imagem digital. PLS.

ABSTRACT

Wheat flour is one of the most consumed products in the world. In the wheat milling industries, different rheological and physical chemical analyzes are carried out to determine the flour specifications. These are routine analyzes that are time-consuming and are extremely important to the process. In this work, an alternative methodology was developed for these analyzes using digital images and multivariate calibration based on partial least squares (PLS). The proposed method was effective in determining the parameters of flour quality, with accuracy indicators evaluated through errors in the calibration and external validation steps, as well as the consideration of the adjust. The results obtained showed the possibility of using digital images combined with multivariate calibration by PLS to determine moisture, color, ash, fall time, gluten, strength, mass resistance to deformation, mass extensibility, tenacity / extensibility ratio, and elasticity index in wheat flour samples from the wheat milling industry. The models were linear, according to the residual plot that showed a random distribution of errors. The proposed method is an alternative to conventional ones for determining the described analyzes, highlighting the advantages of presenting lower cost, quickness in the determinations, and not generating residues.

Keywords: Wheat flour. Chemometrics. Digital image. PLS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| Figura 1 - Interface principal do aplicativo (A), Análise multivariada (B), Captu histogramas RGB (C) | |
|---|------------|
| Figura 2 - Esquema de obtenção de imagens de farinha de trigo | 18 |
| Figura 3 - Canais R, G e B para as amostras de farinhas | 23 |
| Figura 4 - (A) umidade. (B) cor. (C) cinzas. (D) tempo de queda. (E) glúten. (F) foro (G) P-resistência da massa à deformação. (H) L-extensibilidade da massa. (I) P relação de tenacidade/extensibilidade. (J) IE- índice de elasticidade. (•) amostras calibração e (*) amostras de validação | /L- de |
| Figura 5 - Resíduos. (A) umidade. (B) cor. (C) cinzas. (D) tempo de queda. (E) glúte (F) força. (G) P-resistência da massa à deformação. (H) L-extensibilidade da massa (I) P/L-relação de tenacidade/extensibilidade. (J) IE- índice de elasticidade. amostras de calibração e (*) amostras de validação | sa. (•) |
| Quadro 1 - Equações para calcular os parâmetros de mérito | 21 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 - Classificação da farinha de trigo de acordo com a legislação brasileira | ı11 |
|--|-----|
| Tabela 2 - Parâmetros de validação do modelo PLS | 25 |

SUMÁRIO

| 1 INTRODUÇÃO | 8 |
|---|----|
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 10 |
| 2.1 Farinha de trigo | 10 |
| 2.2 Metodologias de referência para análise de farinha de trigo | 11 |
| 2.3 Imagens digitais | 12 |
| 3 OBJETIVOS | |
| 3.1 Objetivo Geral | 15 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 15 |
| 4 METODOLOGIA | 16 |
| 4.1 Metodologias de Referência | 16 |
| 4.1.1 Umidade | 16 |
| 4.1.2 Cor | 16 |
| 4.1.3 Cinzas | 16 |
| 4.1.4 Glúten | 16 |
| 4.1.5 Alveografia | 17 |
| 4.2 Obtenção das imagens digitais | 17 |
| 4.3 Mínimos quadrados parciais (PLS) | 18 |
| 4.4 Parâmetros de Mérito | 19 |
| 4.4.1 Exatidão | 19 |
| 4.4.2 Linearidade | 20 |
| 4.4.3 Ajuste | 20 |
| 4.4.4 Sensibilidade Analítica | 20 |
| 4.4.5 Limite de Detecção e Quantificação | 20 |
| 4.4.6 RPD | 21 |
| 4.4.7 Equações | 21 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 6 CONCLUSÃO | 28 |
| REFERÊNCIAS | 29 |

1 INTRODUÇÃO

Os cereais são culturas mundialmente importantes do ponto de vista econômico, agronômico e de segurança alimentar. Dentre os cereais, o trigo é considerado um dos alimentos mais importantes em todo o mundo. Com alta demanda, é cultivado em grande escala, sendo que corresponde a 33% de todos os cereais semeados mundialmente (KANG et al., 2012; CONAB, 2017). O trigo é utilizado principalmente como matéria-prima em produtos de panificação e como ração animal (KUMAR et al., 2011).

A farinha de trigo é um componente muito importante na produção de alimentos, sendo o ingrediente principal de muitos produtos alimentícios básicos, como cereais matinais, panquecas, massas, macarrão, pão e outros produtos de panificação (LIN; WANG, 2020). É composta basicamente por quatro componentes primários: água, amido, minerais e proteína (CONAB, 2017). Em termos de qualidade, as farinhas influenciam diretamente o produto final devido às suas propriedades peculiares, tais como quantidade de proteína, umidade, glúten, fibras, entre outros. Por meio desses parâmetros, pode-se selecionar adequadamente a farinha apropriada para uma fórmula alimentar específica (ESTELLER, 2004).

No processo de fabricação de produtos que contenham farinha em sua composição, as propriedades físico-químicas da farinha de trigo (como teor de cinzas, umidade e cor) e as reológicas (número de queda e força do glúten) são muito importantes para avaliar a qualidade da matéria-prima visando proporcionar bons resultados nos produtos finais. As análises mais importantes são: teor de cinzas, que determina a taxa de matéria mineral que pode ser encontrada no produto (ZARDO, 2010); teor de umidade, que avalia a taxa de água livre na farinha (IGTA, 2013); a cor, pois de acordo com a legislação brasileira, a farinha deve ter cor branca com leves tons de marrom, cinza e amarelo, conforme a origem do trigo; o número de queda verifica a presença da enzima α-amilase, visto que esta enzima influencia significativamente nas características finais de um pão; e a força do glúten, determinada por meio de um alveógrafo, o qual registra as curvas de extensão, apresentando a relação da força da farinha (ICTA, 2013).

Os resultados para as análises citadas podem contribuir para que o derivado da farinha de trigo apresente boas características finais, visto que tais resultados são

amplamente governados pelas contribuições do amido, proteína e água (MARCHETTI et al., 2012).

A interação da farinha e da água é muito importante, uma vez que em contato com a água, a proteína e o amido formam uma rede contínua com partículas dispersas, conferindo elasticidade e ductilidade à massa (BHATTACHARYA, 2010). Portanto, compreender as propriedades reológicas da farinha de trigo é muito importante para um melhor controle do processo de fabricação de alimentos e produção de produtos finais de alta qualidade (DOBRAZCCZYK; MORGENSTERN, 2003).

Dentro do processo industrial, cada análise realizada para determinar a qualidade físico-química e reológica da farinha tem um tempo de análise prédeterminado, leva tempo e necessita de um extenso preparo. Pensando na otimização da realização dessas análises, tem-se estudado cada vez mais o uso de imagens digitais para o desenvolvimento de metodologias alternativas (BHATTACHARYA, 2010).

A imagem digital como ferramenta analítica tem se tornando cada dia mais importante devido a sua capacidade de realizar análises rápidas, confiáveis e de baixo custo. Elas podem ser produzidas por diversos equipamentos, incluindo câmeras digitais (BRIONES; AGUILERA, 2005), scanners (VAN DALEN, 2004), aparelhos celulares (KONG; TAN, 2012), webcam (BRIONES; AGUILERA, 2005), dentre outros. Para que a imagem seja utilizada em trabalhos científicos, esta deve ser expressa como uma função matemática que, aliada a quimiometria, pode ser utilizada para a construção de modelos matemáticos (PASSARETTI FILHO, 2015).

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos. A partir dos anos 1960, com a grande quantidade de dados gerados por equipamentos capazes de realizar uma obtenção relativamente rápida e com menor esforço, observou-se a necessidade de analisar todos esses dados conjuntamente e de extrair maior quantidade de informações relevantes (OTTO, 1999).

Neste contexto, a presente pesquisa teve por objetivo desenvolver uma metodologia alternativa para a previsão de resultados de análises realizadas na farinha de trigo, empregando imagens digitais e quimiometria.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Farinha de trigo

O trigo é uma gramínea do gênero *Triticum* e está entre as plantas mais cultivadas em todo o mundo. Três variedades destacam-se como as mais importantes pois representam 90% do plantio: Trigo *Triticum aestivum*, é o mais comum e indicado para a panificação, sendo o mais produzido no Brasil e no mundo; Trigo *Triticum compactum*, indicado para a produção de bolos e biscoitos, e o Trigo *triticum durum*, o qual não é cultivado no Brasil e é indicado para o preparo de macarrão (ABITRIGO, 2013).

Esse cereal, de alto consumo mundial, desempenha um papel importante como commodity global devido às suas proteínas formadoras de glúten, que são capazes de ter extensibilidade e elasticidade necessária para produtos de panificação e massas (COSTA et al., 2008). Seu principal produto, a farinha de trigo, é amplamente utilizada para consumo humano. Um total de 55% da farinha de trigo processada é empregada para uso na indústria de panificação e confeitaria, 17% é usado para consumo doméstico, 15% para massa, 11% para biscoitos e 2% para produção de medicamentos, cola e alimentação animal (ABITRIGO, 2013).

A qualidade da farinha de trigo está diretamente relacionada ao glúten, que é formado quando se adiciona água à farinha. Nesse momento, seus dois componentes (gliadina e glutenina) se aglomeram para formar a massa. Conforme a massa é trabalhada, o glúten confere elasticidade e extensibilidade, permitindo o crescimento do pão, sua maciez e boa textura (DOBRASZCZYK et al., 2003).

Embora centeio, cevada, aveia e triticale tenham formação de glúten e proteínas em sua composição, apenas o trigo tem quantidades suficientes (7-17%) para a formação de uma rede de glúten forte e isto o diferencia de outros cereais (DENDY; DOBRASZCZUK, 2001). A quantidade e qualidade do glúten estão entre os principais parâmetros a serem investigados a fim de determinar a qualidade do produto final. Além disso, grandes investimentos foram feitos para desenvolver análises e equipamentos para determinar a força de proteínas da farinha de trigo por meio da extensibilidade e resistência a extensão de glúten e sua massa. Viscosidade

e elasticidade são as características mais importantes no que diz respeito à qualidade do produto final (FUFA et al., 2005).

De acordo com a Instrução Normativa 8/2005 estabelecida pelo Ministério da Agricultura e Pecuária do Brasil (MAPA), as farinhas de trigo são feitas a partir de grãos de trigo. Elas podem ser classificadas em tipo 1, 2 e 3 de acordo com valores estabelecidos pela legislação para os limites de tolerância da farinha de trigo em relação ao teor de cinzas, umidade, proteínas, acidez e granulometria (BRASIL, 2005). A tabela abaixo apresenta os valores correspondentes à classificação da farinha de trigo de acordo com a legislação brasileira.

Tabela 1 - Classificação da farinha de trigo de acordo com a legislação brasileira.

| Tipo de farinha | Cinzas % (máximo) | Granulometria | Proteína % (mínimo) | Acidez mg de KOH. 100g ⁻¹ (máximo) | Umidade % (máximo) |
|--------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------|---|-----------------------|
| Tipo 1 | 0,8 | 95% do produto | 7,5 | 100 | 15 |
| Tipo 2 | 1,4 | deve passar pela | 8,0 | - | - |
| Tipo 3 | 2,5 | peneira com malha de 250 µm | 8,0 | 100 | - |

Fonte: Brasil (2005).

2.2 Metodologias de referência para análise de farinha de trigo

Algumas análises de referência são realizadas em laboratório para definir a qualidade e especificação da farinha de trigo. Para a umidade, o método de referência é o AACC 44-15^a (AACC, 1995).

A análise de cor, expressa em CIELAB (sistema utilizado para a avaliação de cor em alimentos) (BALHMANN; LAZNZARINI, 2013) utiliza um calorímetro Minolta que realiza as leituras das amostras por reflectância. Os resultados são expressos como L*, que indica luminosidade, a* indicando a coordenada vermelho/verde e b* que resulta na coordenada amarelo/azul (AACC, 1995).

A análise de glúten é a lavagem do amido para que o ocorra a formação do glúten (ZARDO, 2010). As proteínas gliadina e glutenina, em contato com a água, formam uma massa viscoelástica. A gliadina confere elasticidade à massa e a glutenina, extensibilidade (TONON, 2010). O método de referência para essa análise de glúten é AACC 38-12,02 (AACC, 1995).

A análise de alveografia reproduz o comportamento da massa durante a fermentação, e a partir de seus resultados, pode-se destinar a farinha a seu possível uso (ZARDO, 2010). Essa análise simula, por meio de gráficos, o comportamento da farinha durante a fermentação na panificação. Durante o processo, as variações de pressão são registradas por um manômetro (ORTOLAN, 2006; AACC, 1995).

O Número de Queda é baseado na capacidade da α-amilase em liquefazer um gel de amido. A atividade enzimática é medida pelo equipamento FN (do inglês, *Falling Number*), que é o tempo em segundos em que um bastão leva para misturar a farinha com água e em seguida deixar cair o bastão até uma distância fixa, sob um gel aquoso da farinha sofrendo liquefação (ZARDO, 2010). O método de referência é AACC-56-81,03 (AACC,1995).

O teor de cinzas tem por definição a quantidade de matéria mineral que permanece como resíduo incombustível da substância. A calcinação estará completa quando o resíduo estiver com a coloração acinzentada ou quase branca. O método de referência dessa análise é AACC 08-02,01 (AACC,1995).

As análises de rotina descritas acima demandam muito tempo para serem executadas e, dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias mais simples e rápidas. Assim, pesquisas em química de alimentos implicam também na melhoria contínua e no desenvolvimento de novas metodologias analíticas que sejam sustentáveis, rápidas, precisas e capazes de garantir segurança, qualidade e autenticidade de alimentos (SOUZA-SILVA et al., 2015). Nesse sentido, o uso de imagens digitais associadas à quimiometria se tornaram uma alternativa para análise de alimentos, visto que oferecem vantagens, tais como: simplicidade, baixo custo, não são destrutivas, rápidas e permitem a realização de análises simultâneas (FU et al., 2017).

2.3 Imagens digitais

A análise de alimentos por imagens digitais tem ganhado grande destaque na literatura e o número de publicações tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Isto ocorre devido à facilidade de uso de imagens digitais como uma nova

ferramenta de obtenção de dados analíticos, utilizando scanners, webcams, câmeras digitais e telefones celulares (CAPITÁN- VALLEY et al., 2015; GRUDPAN et al., 2015).

Diferentes espaços de cores (RGB: vermelho, verde, azul; HSV: matiz, saturação, valor; ou CMYK: ciano, magenta, amarelo, preto) podem ser empregados para a construção de uma matriz de dados com características de cor. O uso de histogramas de cores (descrevendo a distribuição de frequência dos pixels em função da componente de cor registrada) tem sido utilizado com sucesso para avaliar a qualidade de produtos alimentícios, como chás (DINIZ et al, 2012), óleos vegetais comestíveis (MILANEZ; PONTES, 2014), mel (DOMÍNGUEZ; CENTURIÓN, 2015), cafés (SOUTO et al., 2015), azeites extra virgem (MILANEZ; PONTES, 2015) e própolis (PIERINI et al., 2016).

As informações de imagens digitais também já foram utilizadas para a determinação das propriedades sensoriais de alimentos, bem como de diversos componentes e/ou contaminantes indesejados: corantes e compostos relacionados à cor (BOTELHO et al., 2014), antibióticos (URAPEN; MASAWAT, 2015) e metais pesados (NGUYEN et al., 2018). A principal vantagem do uso de histogramas de cor acoplados a ferramentas quimiométricas é a rápida aquisição da informação analítica por meio de um dispositivo comum de aquisição de imagens, sem a necessidade de qualquer processamento de imagem, a não ser a extração dos histogramas (FERNANDES et al., 2019).

A mistura das cores dominantes, também chamadas de primárias aditivas, em diferentes combinações e níveis variados de intensidade, pode simular todas as cores existentes no espectro da região do visível. Se a luz refletida contém a máxima intensidade das luzes vermelha, verde e azul, o olho percebe o branco, e se não existe luz, é percebido o preto. Combinando duas cores aditivas primárias puras, será produzida uma cor secundária (ou primária subtrativa). As cores secundárias ciano, magenta e amarelo são as cores opostas ao vermelho, verde e azul, respectivamente (SOLOMON; BRECKON, 2011).

O sistema RGB (*red-green-blue*) é baseado no princípio óptico de que os diferentes efeitos cromáticos são obtidos por projeções de luz branca, em que todas as cores visíveis podem ser criadas utilizando as cores primárias aditivas: vermelho, verde e azul. Os atributos HSI descrevem a formação de cores de uma maneira muito mais próxima àquela pela qual o sistema visual humano a percebe, em que a

saturação ou pureza expressa o intervalo de comprimentos de onda (λ) ao redor do λ médio no qual a energia é transmitida ou refletida, o Matiz de um objeto é a medida do λ médio da luz que ele reflete ou emite definindo, portanto, a cor do objeto. Já a Intensidade é a medida de energia total envolvida em todos os comprimentos de onda, sendo responsável pela sensação de brilho dessa energia incidente sobre o olho (GONÇALVES et al., 2016).

Recentemente, um grupo de pesquisa brasileiro desenvolveu um aplicativo para smartphones denominado Photometrix®, o qual extrai o histograma de cor para uma determinada amostra. Este aplicativo é gratuito e está disponível no *Google Play Store* e *Apple Store* para smartphones *Android*, *Windows Phone* e *IOS*, e permite a obtenção de valores relacionados à imagem, como os parâmetros RGB, além de realizar a calibração e a determinação da concentração do analito na amostra (PLÁCIDO, 2017; HELFER et al., 2017).

A Figura 1 mostra a interface do aplicativo PhotoMetrix®, cujo idioma é o inglês, para a coleta das imagens digitais. A Figura 1a é a interface principal que oferece opções de análise univariada, multivariada, configuração e ajuda sobre o aplicativo. Nesse trabalho, selecionou-se a opção multivariada, e após acessá-la (Figura 1b), pode-se executar opções de amostragem, pré-processamento, acessar os resultados salvos e a ajuda. Ao selecionar a opção "sampling", na Figura 1c, definiu-se o número de amostras e selecionou-se a metodologia a ser utilizada, histogramas, nesse caso.

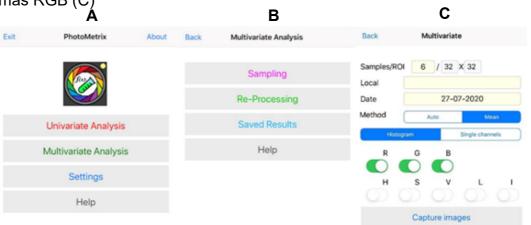


Figura 1 - Interface principal do aplicativo (A), Análise multivariada (B), Captura histogramas RGB (C)

Fonte: Aplicativo PhotoMetrix (2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho desenvolveu uma metodologia alternativa para a previsão de resultados de análises de rotina de um laboratório de trigo empregando imagens digitais e quimiometria.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolveu-se uma metodologia alternativa à metodologia utilizada em laboratório para análise de trigo utilizando imagens digitais;
- Aplicou-se e testou-se essa metodologia nas análises de umidade, cor, alveografia, glúten, número de queda e cinzas.
- Validou-se o modelo quimiométrico de mínimos quadrados parciais (PLS) por meio da determinação de parâmetros de mérito.

4 METODOLOGIA

4.1 Metodologias de Referência

4.1.1 Umidade

Para determinação de umidade na farinha de trigo, as amostras foram desidratadas em estufa a 130°C com variação de 2°C, até a obtenção de peso constante (AACC,1995).

4.1.2 Cor

A análise de cor da farinha de trigo (L*), que corresponde à luminosidade, seguiu o método n° 14-22 da AACC,1. Para tanto, foi utilizado um equipamento colorímetro de marca Minolta, que realiza as leituras por meio de refletância, baseado no sistema Cielab (AACC,1995).

4.1.3 Cinzas

Para determinação do teor de cinzas na farinha de trigo, as amostras foram submetidas à combustão de matéria seca em forno mufla a 600°C, com variação de 5°C, de acordo com o método n° 44-15 da AACC,1. Colocou-se 3g de farinha em cadinhos de porcelana e posteriormente foram inseridos na mufla em uma temperatura de 600°C. O teor de cinzas determina a presença de farelo na farinha branca (AACC,1995).

4.1.4 Glúten

Foram pesadas aproximadamente 5 g de amostra em um béquer de 100 mL. Em seguida, foi adicionado 10 mL de solução aquosa de cloreto de sódio 5%. Posteriormente, misturou-se bem com o auxílio de um bastão de vidro até formar uma massa aglomerada compacta. Deixou-se em repouso por 30 minutos, adicionou-se água até cobri-la e a massa manteve-se em repouso por mais 30 minutos. Lavou-se

o aglomerado com água corrente sobre um tamis de malha 100, apertando e amassando levemente com as mãos. Continuou-se lavando até que a água não apresentasse mais a presença de uma cor esbranquiçada (amido). Pesou-se a massa que sobrou em balança analítica e realizou-se o cálculo da percentagem de glúten conforme a equação 1 abaixo (AACC,1995).

$$\% Glúten = \frac{N \times 100}{P} \tag{1}$$

Em que:

N = massa de glúten seco (g)

P = massa da amostra (g)

4.1.5 Alveografia

Determinou-se a reologia de acordo com o método n° 54-30 da AACC, utilizando um Alveógrafo Chopin, modelo 171. Foram pesadas 250 g de farinha de trigo e adicionado 135 mL de solução salina 2,5%. A farinha foi inserida no equipamento, onde a massa ficou sendo homogeneizada por 8 min., posteriormente foi realizada uma insuflação na massa, sob pressão constante, de uma quantidade de ar suficiente para a formação de uma bolha na massa de farinha até sua ruptura. A "força" do glúten é dada pelo trabalho mecânico (W) e expressa em 10^{-4} Joules. P/L é a relação de tenacidade/extensibilidade e expressa o equilíbrio da massa, em que P é a resistência da massa à uma deformação e L a extensibilidade da massa. O índice de elasticidade (IE) é definido pela relação $\frac{P200}{P}$ máximo do alveograma, expresso em porcentagem. O IE está correlacionado aos fenômenos de recuperação da forma inicial após a deformação, permitindo uma melhor predição do comportamento reológico da massa (AACC,1995).

4.2 Obtenção das imagens digitais

Utilizou-se um total de 100 amostras de farinha de trigo. As imagens digitais foram adquiridas no momento da análise de referência para a determinação de glúten,

umidade, alveografia, tempo de queda, cinzas, força, P/L e índice de elasticidade. O ambiente foi mantido climatizado entre 20°C e 23°C. As imagens foram coletadas por intermédio de uma câmera de celular da marca Apple, modelo *Iphone 7 Plus*, cuja câmera dispõe de 12 megapixels com uma resolução de 4000x3000 pixels. Foi mantida uma distância de aproximadamente 20 cm da amostra de farinha de trigo (20g) acondicionada em uma placa de petri, como mostra a Figura 2.

As imagens foram automaticamente capturadas pelo aplicativo PhotoMetrix® na forma de histogramas de cor, ou seja, a imagem capturada é desdobrada em um vetor de respostas relativa aos canais R (red), G (green), e B (blue).



Figura 2 - Esquema de obtenção de imagens de farinha de trigo

Fonte: Autoria própria.

4.3 Mínimos quadrados parciais (PLS)

As imagens foram processadas com o auxílio do software Matlab R2007b e as ferramentas do pacote computacional PLS-Toolbox 5.2. Para a aplicação de calibração multivariada às imagens obtidas, foi utilizado o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*).

No modelo PLS é realizada a decomposição da matriz **X** (contendo os histogramas de cor) por análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*). A informação de **y** (resultado do método de referência) é

incorporada, de forma que cada componente principal (PC, do inglês *Principal Component*,) do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre **X** e **y** e passa a receber a terminologia de Variável Latente (VL) (OTTO, 1999).

O modelo PLS é obtido por meio de um processo iterativo, em que uma otimização simultânea resultará na perda da ortogonalidade, resultando em uma pequena quantidade de redundância de informações. No entanto, são essas pequenas redundâncias que otimizam a relação linear entre os *scores* de **X** e **y** (OTTO, 1999; VANDEGINSTE, 1998).

A regressão PLS estende o conceito de modelos inversos (medida instrumental, neste caso imagem, em função da resposta de referência) trocando as variáveis originais por subconjuntos truncados das variáveis latentes dos dados originais (VANDEGINSTE, 1998; BEEBE, 1987).

4.4 Parâmetros de Mérito

A validação dos modelos PLS foram realizadas por intermédio do cálculo de parâmetros de mérito como exatidão, linearidade, sensibilidade analítica, ajuste, limites de detecção e quantificação, RPD. Os cálculos foram realizados com base nas equações apresentadas no Quadro 1 (SANTOS, et al., 2016; BELTRAME, et al., 2016).

4.4.1 Exatidão

A exatidão expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor tido como referência. Em calibração de primeira ordem, a exatidão pode ser avaliada com base nos valores dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e calibração (RMSEC), além da avaliação do ajuste e em alguns casos, da elipse de confiança.

4.4.2 Linearidade

A avaliação da linearidade é problemática em calibração multivariada empregando o método PLS. Isso porque as variáveis são decompostas pelos componentes principais. Assim, a linearidade é avaliada qualitativamente a partir do gráfico dos resíduos de previsão para as amostras de calibração e validação. Quando este gráfico apresenta um comportamento aleatório, isto é um indicativo que os dados seguem um comportamento linear.

4.4.3 Ajuste

O ajuste foi avaliado a partir da correlação entre os valores tidos como referência e os valores estimados pelo modelo de calibração multivariada, podendo ser considerado também um indicativo de exatidão do modelo.

4.4.4 Sensibilidade Analítica

A sensibilidade analítica apresenta a sensibilidade do método em termos de unidades de medida e é definida como a razão entre a sensibilidade e o desvio padrão do sinal do branco (ou ruído instrumental). O inverso da sensibilidade analítica (sensibilidade analítica-1) permite estabelecer a menor diferença em termos de unidades de medida consideradas entre amostras, que pode ser distinguido pelo método.

4.4.5 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção e o limite de quantificação de um procedimento analítico expressam as menores quantidades da espécie de interesse que podem ser detectadas e determinadas quantitativamente, respectivamente. Esses limites são calculados a partir da sensibilidade e do ruído instrumental.

4.4.6 RPD

A relação de desempenho do desvio (do inglês *Residual Prediction Deviation*) é uma figura de mérito mais recente utilizada para estimar a capacidade preditiva dos modelos multivariados. Essa figura de mérito é mais adequada para comparações em termos absolutos e foi estimada para os conjuntos de calibração e validação.

4.4.7 Equações

Quadro 1 - Equações para calcular os parâmetros de mérito

| Parâmetros de mérito | Equação |
|---------------------------------------|--|
| Exatidão | $RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nv}(y_i - \hat{y}_i)^2}{nv}}$ |
| | $RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nc}(y_i - \hat{y}_i)^2}{nc - nVL + 1}}$ |
| Sensibilidade | $Sensibilidade = \frac{1}{\ \mathbf{b}\ }$ |
| Sensibilidade Analítica | Sensibilidade Analítica = $\frac{Sensibilidade}{\ \delta x\ }$ |
| Sensibilidade Analítica ⁻¹ | Sensibilidade Analítica $^{-1} = \frac{1}{\text{Sensibilidade Analítica}}$ |
| Limite de detecção | Limite de detecção = $3.3 \delta x \ \mathbf{b}\ = 3.3 \delta x \frac{1}{Sensibilidade}$ |
| Limite de quantificação | Limite de quantificação = $10 \delta x \ \mathbf{b}\ = 10 \delta x \frac{1}{Sensibilidade}$ |
| Relação de desempenho do desvio | $RPD_{val} = \frac{DP_{val}}{RMSEP}$ |

nv é o número de amostras no conjunto de validação, yi é o valor de referência da amostra i e ŷ é o valor previsto da amostra i, nc é o número de amostras no conjunto de calibração, nVL é o número de Variáveis Latentes, RMSECV é o Erro Quadrado Médio da Raiz para Validação Cruzada, b é o vetor dos coeficientes de regressão, δx é uma estimativa para o ruído instrumental. Na equação do RMSEC, o "+1" é adicionado quando os dados são centrados na média. DPval é o desvio padrão dos valores de referência para as amostras no conjunto de validação.

Fonte: Adaptado de SANTOS, et al., (2016); BELTRAME, et al., (2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os canais R, G e B obtidos a partir do aplicativo Photometrix para as 100 amostras de farinha de trigo e importados para o ambiente de trabalho do Matlab. Verificou-se ausência de informações nos canais R e G (0 a 512), portanto, somente o canal B foi utilizado no desenvolvimento dos modelos PLS, isso pode acontecer devido as características da amostra.

A colorimetria de imagem digital (DIC) oferece uma alternativa simples e econômica para análises qualitativas e quantitativas em química analítica. Ela baseiase na conversão da intensidade de *pixel* das imagens de uma amostra capturadas por dispositivos de imagem digital em números, por meio de um algoritmo de processamento de imagem (KANCHI et al., 2018). As câmeras desses dispositivos podem distinguir pequenas diferenças de cores e suas intensidades, e isto pode ser explorado para encontrar a concentração de analitos absorventes na região visível do espectro. Os aplicativos projetados para esse fim dividem a imagem em canais vermelho, verde e azul (Red, Green, Blue - RGB) com base em uma escala padrão, que atribui um valor de número inteiro de 0 a 255 para cada uma dessas três cores em um determinado tom. Desta forma, um objeto de cor vermelha terá valores máximos para o componente R quanto mais intensa for a tonalidade da cor vermelha, já os componentes G e B deverão sofrer um decréscimo proporcional para intensificar a cor vermelha do componente R. Assim sendo, quanto maior a quantidade de moléculas reflete a cor vermelha, maior o decréscimo de intensidade dos componentes G e B (PASSARETTI FILHO, 2015).

Foi feita uma separação das amostras em conjuntos de calibração e validação por intermédio do algoritmo Kennard-Stone (KENARD; STONE, 1969), resultando em um total de 75 amostras na etapa de desenvolvimento dos modelos (calibração) e 25 amostras na etapa de validação externa.

A otimização dos conjuntos de calibração e validação, pela eliminação das amostras anômalas (*outliers*), foi realizada de acordo com a norma da ASTM E1655-05 (Annual Book of ASTM Standards, 2005). Nesta otimização são avaliadas as amostras anômalas com relação ao *leverage*, ao resíduo espectral e ao resíduo na variável dependente.

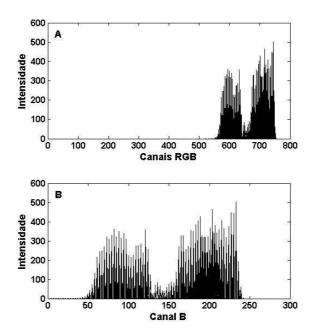


Figura 3 - Canais R, G e B para as amostras de farinhas

Fonte: autoria própria.

Os modelos foram centrados na média e o número de variáveis latentes (VLs) para cada modelo de calibração multivariada desenvolvido foi determinado atendendo aos resultados da raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV) para as amostras de calibração, obtido pelo método de blocos contínuos de 5 amostras.

A Tabela 2 apresenta os resultados para os valores de erro médio quadrático da calibração (RMSEC) e validação (RMSEP) do modelo otimizado. Esses valores são considerados como um dos indicadores de exatidão do modelo multivariado (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009) e indicam que o número de variáveis latentes utilizado foi escolhido de forma adequada, não havendo sobreajuste ou falta de ajuste. Entretanto, os valores de RMSEP e RMSEC são parâmetros globais que incorporam erros sistemáticos e aleatórios, e por isso, um outro indicador de exatidão é a regressão entre os valores de referência e os valores estimados pelo modelo (ajuste), mostrado na figura 4, mais adiante.

O ajuste do modelo construído foi avaliado com base no gráfico de cada parâmetro físico-químico ou reológico, estimado pelo modelo PLS contra os valores obtidos por meio das metodologias de referências. Os coeficientes de correlação foram da ordem de 0,7. Resultados de coeficiente de correlação similares aos

encontrados nesse trabalho já foram reportados antes na literatura quando o método de referência, para a calibração multivariada, são métodos laboriosos, os quais apresentam muitas etapas na execução (VALDERRAMA et al., 2007; FERREIRA et al., 2013; SANTOS et al., 2015; SANTOS et al., 2018; SANTOS et al., 2020).

A linearidade do modelo foi avaliada por intermédio do gráfico dos resíduos da calibração e validação, mostrados na Figura 5. Através dos resíduos, observa-se o comportamento aleatório indicando que os dados se ajustam ao modelo linear.

Para confirmar a distribuição aleatória dos resíduos, o teste estatístico Jarque-Bera foi empregado. Neste teste, quando JBSTAT é menor do que o CRITIVAL a hipótese nula (resíduos são normalmente distribuídos com média e desvio padrão não específicos) pode ser aceita no nível de 95% de significância. Portanto, confirma-se que os resíduos dispostos na Figura 5 apresentam comportamento aleatório, já que, conforme a Tabela 2, em todos os modelos, o resultado para JBSTAT é menor do que o valor para CRITIVAL.

A sensibilidade e sensibilidade analítica apresentaram resultados adequados na determinação das análises propostas, considerando-se a faixa do modelo utilizada no trabalho. O inverso da sensibilidade analítica permite estabelecer a menor diferença de concentração entre as amostras que pode ser distinguida pelo método. Sendo assim, é possível fazer a distinção de amostras com diferença de concentração: umidade 0,1140%; cor 0,2775; cinzas 0,0395%; FN 3,1409s; glúten 0,4270%; W 11,2579 10⁻⁴ J; P/L 0,1580 mm; IE 0,6780%.

A relação de desempenho do desvio (RPD) é a razão entre a variação natural das amostras e a probabilidade dos erros que ocorrem durante a previsão. De acordo com a literatura (BOTELHO; MENDES; SENA, 2013), modelos com valor para RDP entre 2,4 e 1,5 são considerados satisfatórios. Portanto, o resultado de RPD alcançado na metodologia proposta é condizente com os valores tidos como satisfatórios.

Tabela 2 - Parâmetros de validação do modelo PLS

| Parâmetro | s de mérito | Umidade (%) | Cor (L*) | Cinzas (%) | FN (s) | Glúten (%) | W (10 ⁻⁴ J) | P/L (mm) | IE (%) |
|---------------|----------------------------|----------------|-------------|------------|-----------|---------------|---------------------------|-------------|-------------|
| Exatidão | RMSEC | 0,2217 | 0,4862 | 0,0563 | 5,6754 | 0,6783 | 20,7134 | 0,2369 | 1,3364 |
| LAGUAGO | RMSEP | 0,2802 | 0,5090 | 0,0718 | 5,3664 | 0,7194 | 26,1266 | 0,2923 | 1,2197 |
| Coeficiente d | de correlação | 0,7738 | 0,7615 | 0,7833 | 0,7442 | 0,7823 | 0,7276 | 0,7653 | 0,7636 |
| Número | de VLs | 12 | 11 | 13 | 10 | 20 | 10 | 10 | 11 |
| Faixa do | o modelo | 12,40-14,40 | 90,23-93,40 | 0,40-0,84 | 337-386 | 24,72-31,01 | 228-386 | 0,51-2,98 | 50,87-62,40 |
| Sensibilidad | de analítica ⁻¹ | 0,1140 | 0,2775 | 0,0395 | 3,1409 | 0,4270 | 11,2579 | 0,1580 | 0,6780 |
| Limite de | detecção | 0,3761 | 0,9158 | 0,1302 | 10,3651 | 1,4091 | 37,1512 | 0,5214 | 2,2374 |
| Limite de q | uantificação | 1,1397 | 2,7753 | 0,3946 | 31,4095 | 4,2700 | 112,5795 | 1,5800 | 6,7801 |
| RPI | Dcal | 1,9468 | 1,9072 | 1,9696 | 1,8573 | 1,8605 | 1,7997 | 1,9371 | 1,9089 |
| RPI | Dval | 1,1959 | 1,6976 | 1,3077 | 1,4463 | 1,4988 | 1,1631 | 1,4276 | 1,9021 |
| Linea | ridade | 1,1985 | 0,6917 | 1,4226 | 1,2758 | 3,2985 | 0,8245 | 1,3765 | 1,0047 |
| JBSTAT/ | /CRITVAL | /3,6234 | /3,7156 | /2,8784 | /3,2985 | /5,8862 | /2,8784 | /3,4158 | /3,6234 |

Fonte: Autoria própria.

Figura 4 - (A) umidade. (B) cor. (C) cinzas. (D) tempo de queda. (E) glúten. (F) força. (G) P-resistência da massa à deformação. (H) L-extensibilidade da massa. (I) P/L-relação de tenacidade/extensibilidade. (J) IE- índice de elasticidade. (•) amostras de calibração e (*) amostras de validação

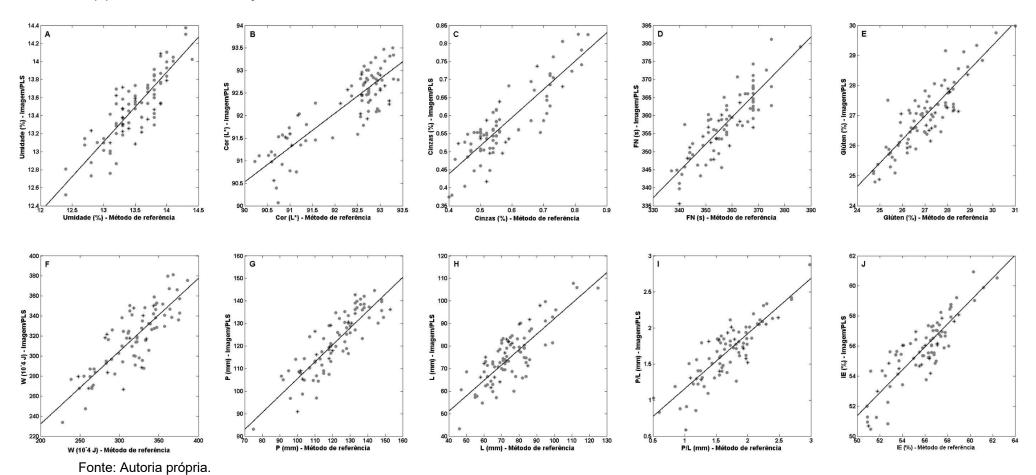
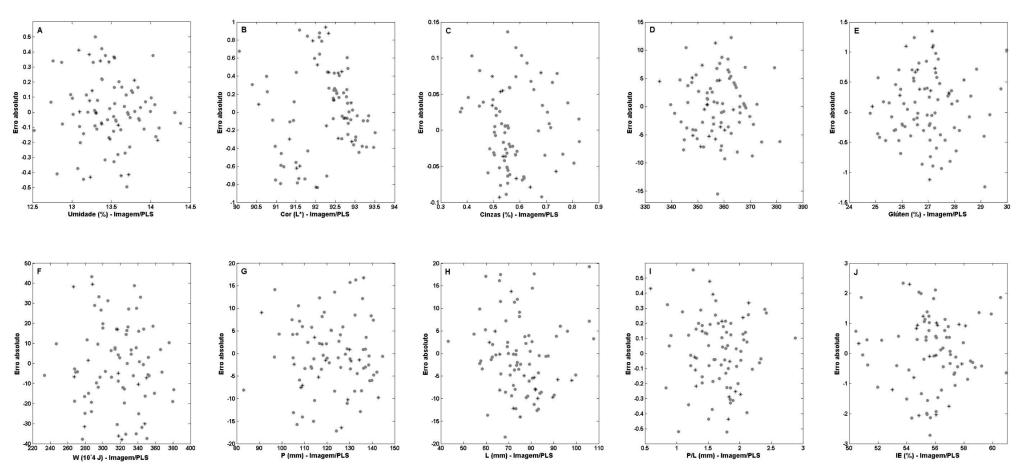


Figura 5 - Resíduos. (A) umidade. (B) cor. (C) cinzas. (D) tempo de queda. (E) glúten. (F) força. (G) P-resistência da massa à deformação. (H) L-extensibilidade da massa. (I) P/L-relação de tenacidade/extensibilidade. (J) IE- índice de elasticidade. (•) amostras de calibração e (*) amostras de validação



Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de utilização de imagens digitais aliada à calibração multivariada por PLS na determinação de umidade, cor, cinzas, tempo de queda, glúten, força, resistência da massa à deformação, extensibilidade da massa, relação de tenacidade/extensibilidade e índice de elasticidade em amostras de farinha de trigo provenientes da indústria de moagem de trigo. Os modelos apresentaram-se lineares, de acordo com o gráfico dos resíduos que mostrou uma distribuição aleatória dos erros.

O método proposto é uma alternativa aos métodos convencionais para determinação das análises já descritas, destacando-se as vantagens de apresentar menor custo, maior rapidez nas determinações, além de não gerar resíduos.

REFERÊNCIAS

ABITRIGO. **Associação Brasileira de Trigo**. São Paulo, jan. 2013. Disponível em: http://www.abitrigo.com.br/index.php?mpg=02.00.00. Acesso em: 15 set. 2020.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods**. 9th ed. Saint Paul, 1995.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standards practices for infrared multivariate quantitative analysis E1655-05**. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2005.

BALHMANN, C. L; LAZNZARINI, D. P. Estudo reológico e físico-químico das farinhas de trigo destinadas à panificação produzidas em moinhos da região de Francisco Beltrão. 2013. 32 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Tecnologia em Alimentos) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2013.

BAQUETTA, M. Et al. Quality Control Parameters in the Roasted Coffee Industry: a Proposal by Using MicroNIR Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 50-60, 2020.

BEEBE, K; KOWALSKI, B. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. A1007-A1017, 1987.

BELTRAME, K. K. et al. Soil Organic Carbon Determination Using NIRS: Evaluation of Dichromate Oxidation and Dry Combustion Analysis as Reference Methods in Multivariate Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 27, n. 9, p. 1527-1532, 2016.

BHATTACHARYA, S. Stress relaxation behaviour of moth bean flour dough: product characteristics and suitability of model. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 4, p. 539-546, 2010.

BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal: abordagem metrológica multivariada. **Química Nova**. Campinas-SP, v. 36, n. 9, p. 1416-1422, 2013.

BOTELHO, B; DANTAS, K; SENA, M. M. Determination of allura red dye in hard candies by using digital images obtained with a mobile phone and N-PLS. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 167, p. 44-49, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 2 de junho de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade da farinha de trigo. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 105, p. 91, 3 jun. 2005. Seção 1.

- BRIONES, V; AGUILERA, J. Image analysis of changes in surface color of chocolate. **Food Research International**, v. 38, n. 1, p. 87-94, 2005.
- CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; LÓPEZ-RUIZ, N.; MATÍNEZ-OLMOS, A; ERENAS, M; PALMA, A. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 899, p. 23-56, 2015.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **A cultura do trigo Brasil**. Companhia Nacional de Abastecimento. Levantamento de 2017. Disponível em: https://www.conab.gov.br/OlalaCMS. Acesso em: 05 nov. 2019.
- COSTA, M. G.; SOUZA, E. L.; STAMFORD, T. L. M.; ANDRADE, S. Alvachian Cardoso. Qualidade tecnológica de grãos e farinhas de trigo nacionais e importados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 220-225, 2008.
- DENDY, D.; DOBRASZCZYK, B. Cereal and cereal products: chemistry and technology. Gaithersburg, Maryland, Estados Unidos: Aspen Publishers, 2001.
- DINIZ, P. H. G. D.; DANTAS, H.; MELO, K.; BARBOSA, M. H.; HARDING, D.; NASCIMENTO, E.; PISTONESI, M.; FERNANDEZ-BAND, B.; ARAÚJO, M. Using a simple digital camera and SPA-LDA modeling to screen teas. **Analytical Methods**, v. 4, p. 2648-2652, 2012.
- DOBRASZCZYK, B J.; MORGENSTERN, M. P. Rheology and the breadmaking process. **Journal of Cereal Science**, v. 38, n. 2, p. 229-245, 2003
- DOMINGUEZ, M.; CENTURIÓN, M. Application of digital images to determine color in honey samples from Argentina. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 110-114, 2015.
- ESTELLER, M. S. Fabricação de pães com reduzido teor calórico e modificações reológicas ocorridas durante o armazenamento. 2004. 248 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) Tecnologia em Alimentos, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
- FERNANDES, D. D. S.; ROMEO, F.; KREPPER, G; NEZIO, M. S.; PISTONESI, M. F.; CENTURIÓN, M. E.; ARAÚJO, M. C. U.; DINIZ, P. H. G. D. Quantification and identification of adulteration in the fat content of chicken hamburgers using digital images and chemometric tools. **LWT Food Science and Technology**, v. 100, p. 20-27, 2019.
- FERREIRA, D. S.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J. Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS) application to estimate Brazilian soybean [Glycine max (L.) Merril] composition. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 53-58, apr. 2013.
- FUFA, H.; BAENZIGER, P. S.; BEECHER, B. S.; DWEIKAT, I.; GRAYBOSCH, R. A.; ESKRIDGE, K. M. Comparison of phenotypic and molecular marker-based classifications of hard red winter wheat cultivars. **Euphytica**, Dordrecht, v. 145, n. 2, p. 133-146, 2005.

- FU, H.; YIN, Q.; XU, L.; WANG, W.; CHEN, F.; YANG, T. A comprehensive quality evaluation method by FT-NIR spectroscopy and chemometric: Fine classification and untargeted authentication against multiple frauds for Chinese Ganoderma lucidum, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 182, p. 17-25, 5 Jul. 2017.
- GONÇALVES, M. I.; VILAR, W.; MEDEIROS, E. P.; PONTES, M. J. C. An analytical method for determination of quality parameters in cotton plumes by digital image and chemometrics. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 123, p. 89-94, 2016.
- GRUDPAN, K.; KOLEV, S.; LAPANANTNOPAKHUN, S.; McKELVIE, I.; WONGWILAI, W. Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry: A review. **Talanta**, v. 136, p. 84-94, 2015.
- HELFER, G.; MAGNUS, V. S.; BÖCK, F.; TEICHMANN, A.; FERRÃO, M.; COSTA, A. PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 328-335, 2017.
- KANCHI, S.; SABELA, M. I.; MDLULI, P. S.; INAMUDDIN; BISETTY, S. Smartphone based bioanalytical and diagnosis applications: A review. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 102, p. 136-149, 2018.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v.11, n. 1, p.137-148, 1969.
- KONG, F.; TAN, J. DietCam: Automatic dietary assessment with mobile camera phones. **Pervasive and Mobile Computing,** v.8, n.1, p.147-163, 2012.
- KUMAR, J.; JAISWAL, V.; KUMAR, A.; MIR, R. R.; KUMAR, S.; DHARIWAL, R.; BALYAN, H.; GUPTA, P. Introgression of a major gene for high grain protein content in some Indian bread Wheat Cultivars. **Field Crops Research**, v. 123, n. 3, p. 226-233, 2011.
- LIN, B.; WANG, S. Dielectric properties, heating rate, and heating uniformity of wheat flour with added bran associated with radio frequency treatments. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 60, p. 102-290, 2020.
- MARCHETTI, L.; CARDÓS, M.; CAMPAÑA, L.; FERRERO, C. Effect of glutens of different quality on dough characteristics and breadmaking performance. **LWT – Food Science Technology**, v. 46, p. 224-231, 2012.
- MILANEZ, K. D. T. M.; PONTES, M. J. C. Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques. **Microchemical Journal**, v. 113, p. 10-16, 2014.
- ORTOLAN, F.; Genótipos de trigo do Paraná Safra 2004: **Caracterização e fatores relacionados à alteração de cor de farinha.** 2006.140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Centro de Ciências Rurais. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

- NGUYEN, H.; SUNG, Y.; O'SHAUGHNESSY, K.; SHAN, X.; SHIH, W. Smartphone nanocolorimetry for on-demand lead detection and quantification in drinking water. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 11517-11522, 2018.
- OTTO, M.; Chemometrics: Weinheim: Wiley, 1999.
- PASSARETTI FILHO, J. **Análise de imagens digitais para fins analíticos: aplicações ambientais e tecnológicas**. 2015. 161 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2015.
- PIERINI, G. D.; FERNANDES, D. D. S.; DINIZ, P. H. G.; ARAÚJO, M. C. U.; NEZIO, M. S.; CENTURIÓN, M. E. A digital image-based traceability tool of the geographical origins of Argentine própolis. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 62-67, 2016.
- PLÁCIDO, K. M. Avaliação do uso de imagens digitais obtidas por smartphones para determinação de amônia total em águas. 2017. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- SANTOS, D. A.; LIMA, K. P.; MARÇO, P. H. Espectroscopia UV e calibração multivariada multiproduto na determinação da acidez total em néctar de frutas. **Revista Brasileira de Pesquisa de Alimentos**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2015.
- SANTOS, D. A. D. et al. Vitamin C Determination by Ultraviolet Spectroscopy and Multiproduct Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1912-1917, 2016.
- SANTOS, D. A.; LIMA, K. P.; CAVALCANTE, V.; COQUEIRO, A.; CONSOLIN, M. F. B.; CONSOLIN FILHO, N.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Multiproduct, Multicomponent and Multivariate Calibration: a Case Study by Using Vis-NIR Spectroscopy. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 1915-1919, 2018.
- SANTOS, D. A.; COQUEIRO, A.; GONÇALVES, T.; CARVALHO, J.; BEZERRA JUNIOR, J.; MATSUSHITA, M.; OLIVEIRA, C. A. L.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; RIBEIRO, R. Omega-3 and ômega-6 Determination in Nile Tilapia's Fillet Based on MicroNIR Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 0, p. 1-8, 2020.
- SOLOMON, C.; BRECKON, T. **Fundamentals of Digital Image Processing:** a practical approach with examples in Matlab. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2011, p. 344.
- SOUTO; U. T. C.; BARBOSA, M. F.; DANTS, H. V.; PONTES, A. S.; LYRA, W.; DINIZ, P. H. G.; ARAÚJO, M. C. U.; SILVA, E. C. Screening for coffee adulteration using digital images and SPA–LDA. **Food Analytical Methods**, v. 8, p. 515-1521, 2015.
- SOUZA-SILVA, E.; GIONFRIDDO, E.; PAWLISZYN, J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 236-248, 2015.

URAPEN, R.; MASAWAT, P. Novel method for the determination of tetracycline antibiotics in bovine milk based on digital-image-based colorimetry. **International Dairy Journal**, v. 44, p. 1-5, 2015.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1278-1287, 2009.

_____. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 259-266, 2007.

VAN DALEN, G. Determination of the size distribution and percentage of broken kernels of rice using flatbed scanning and image analysis. **Food Research International**, v. 37, n. 1, p. 51-57, 2004.

VANDEGINSTE, B. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics:** Part B. Amsterdam: Elsevier, 1998.

ZARDO, F. P. **Análises Laboratoriais para o controle de qualidade da farinha de trigo.** 2010. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Relatório de Estágio Curricular em Agronomia). Faculdade de Agronomia. Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves, 2010.