

Comparação de PLS e LS-SVM na quantificação de teores de proteína em farinhas de soja por EDXRF

Nicolas Vilczaki Schwab¹ (PG), José Augusto Da-Col¹ (PG), Juliana Terra¹ (PQ) e Maria Izabel M. S. Bueno*¹ (PQ) *bell@iqm.unicamp.br

1. Grupo de Espectroscopia de Raios X (GERX), Instituto de Química, Unicamp.

Palavras Chave: LS-SVM, PLS, EDXRF, farinha de soja.

Introdução

A soja é um produto agrícola de grande interesse mundial, tanto nutricional quanto econômico. A farinha de soja tem propriedades funcionais que a tornam um ingrediente alimentar bem versátil e de baixo custo, com alto teor de proteínas e baixos de gorduras e fibras. O teor de proteínas pode ser calculado a partir da quantidade de nitrogênio, determinada pelo método de Kjeldahl. Esse procedimento é laborioso e lento, além de envolver o consumo de reagentes tóxicos e gerar grande quantidade de resíduos.^{1,2}

Com o objetivo de minimizar os aspectos negativos do método oficial, foram realizadas duas modelagens de calibração e validação para determinar o teor de proteína em amostras de farinha de soja: regressão por quadrados mínimos parciais (PLS - *Partial Least Squares*) e máquinas de vetores de suporte (LS-SVM - *Least Square Support Vector Machines*).

Ambas as modelagens foram obtidas para espectros de fluorescência de raios X de amostras com parâmetros conhecidos, determinados através do método de Kjeldahl. Os resultados alcançados pelas modelagens foram comparados entre si e com os valores de referência (Kjeldahl).

Resultados e Discussão

As amostras de farinhas derivadas de soja, de marcas variadas, foram adquiridas em supermercados da região de Campinas, SP.

As celas preenchidas completamente com as amostras foram irradiadas em triplicata, por 120 s, em espectrômetro de fluorescência de raios X (EDX-700, Shimadzu). A voltagem aplicada no tubo de Rh foi de 50 kV, com tempo morto do detector de 25%. Os espectros foram obtidos com energias de 0 a 40 keV e resolução de 0,02 keV.

Para a construção dos modelos multivariados, os espectros foram pré-tratados empregando correção do espalhamento multiplicativo de sinal (MSC) e alisamento por média móvel, usando os softwares MATLAB 7.0 e os pacotes *PLS-Toolbox* e *LS-SVMlab 1.5*.^{3,4} A verificação da funcionalidade dos modelos foi realizada através de previsões externas para 3 amostras (9 replicatas), que foram escolhidas aleatoriamente. Os parâmetros obtidos com cada modelagem são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de desempenho das modelagens realizadas.

PARÂMETROS	LS-SVM	PLS
RMSECV(%)	1,42	2,30
RMSEP(%)	1,93	3,2
R ²	0,97	0,92
γ	179,11	-
σ ²	0,13	-
VL*	-	5

*Número de variáveis latentes

Ambas as modelagens apresentaram boa exatidão, com baixos valores de RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross-validation*) e RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*).

Os maiores erros obtidos na previsão das amostras externas foram inferiores aos 20% aceitos pela ANVISA¹; sendo 13% para o PLS e 12% para o LS-SVM. Apesar da modelagem LS-SVM ter apresentado erros menores, a aplicação de teste *t* revelou que não há diferenças significativas em um intervalo de confiança de 95% em relação à modelagem PLS, permitindo constatar que ambas podem ser usadas na quantificação de proteína em farinha de soja por FRX.

Conclusões

Os resultados permitiram verificar que a aplicação de fluorescência de raios X na quantificação de proteína em amostras de farinhas de soja pode ser uma alternativa aos métodos oficiais atualmente utilizados. A aplicação das modelagens LS-SVM e PLS não mostrou diferença significativa com 95% de confiança, tendo ambas apresentado erros inferiores aos aceitos pela ANVISA (20%).

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, FAPESP e CNPq.

¹BRASIL, Resolução da diretoria colegiada 360 de 23 de dezembro de 2003. D. O., Brasília, DF, 26 de dezembro de 2003, Seção 1, p. 28.

²Goldsmith, P. e Hirsch, R. *Choices*. 2006, 21 (2), 97.

³Suykens, J. A. K.; Van Gestel, T.; De Brabanter, J.; De-Moor, B. *et al.* "Least Squares Support Vector Machines", World Scientific: Singapore, 2002.

⁴Valderrama, P.; Braga, J. W. B. e Poppi, R. J. *Braz. Chem. Soc.* 2007, 18 (2), 259.