



## DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS E QUIMIOMETRIA PARA DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM AÇAÍ

Alisson Silva de Araújo<sup>1</sup>  
Adriano de Araújo Gomes<sup>2</sup>

**Agência Financiadora:** CNPq

### 1. INTRODUÇÃO

Segundo dados da Secretária de Agricultura do Estado do Pará (SAGRI), a produção de açaí cresceu 73% nos últimos anos no Brasil, e somou 215.381 toneladas, no Estado do Pará a produção de açaí (entre extrativista e cultivado) é equivalente a 88% da produção nacional (Ministério do Meio Ambiente, 2002). Colocando o estado como o líder na produção e exportação de açaí. Desta forma o açaí ocupa papel de destaque na economia do Estado. Contudo casos de adulteração do mesmo, pelos produtores, ocorrem com elevada frequência (Portal G1-Pará, 2014). De modo que uma maior fiscalização por parte dos órgãos reguladores (como ANVISA por exemplo) se faz necessário. Em virtude do elevado número de pontos de venda, para garantir uma ação eficaz é preciso método rápidos, de baixo custo e com capacidade de análise in situ, de modo que os órgãos de fiscalização possam coibir a adulteração do extrato de açaí e assegurar a sua qualidade (CHOODUM et al., 2014).

Nesta perspectiva, vem sendo reportado na literatura o uso de imagens digitais (DI) para o desenvolvimento de novas metodologias analíticas com as características citadas acima (THONGPRAJUKAW et al., 2014; MARTINEZ-HURTADO et al., 2014). Contudo os dados gerados por DI são intrinsecamente multivariados e devem receber tratamento matemático e estatístico adequado. Para o presente trabalho, podemos alcançar sucesso empregando técnicas quimiométricas multivariadas de reconhecimento de padrões, tais como: análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA) e análise discriminante linear (LDA) (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2015). Como esta última apresenta limitações frente a dados com alta dimensionalidade, como é o caso de imagens digitais, este inconveniente pode ser facilmente contornado pelo uso de estratégias de seleção de variáveis (SONKA, 2015). Técnicas bioinspiradas, como algoritmo genético (GA), recozimento simulado (SA) e otimização por enxame de partículas (PSO), encontra aplicações no contexto de seleção de variáveis. Uma alternativa aos métodos bioinspirados, que são estocásticos, é o algoritmo das projeções sucessivas (SPA) (SOARES et al., 2013).

Neste trabalho é proposto o uso de imagens digitais e ferramentas quimiométricas multivariadas para detecção de adulterantes em extrato de açaí comercializados na Cidade de Marabá-PA. Isto consistirá em uma alternativa aos métodos convencionais, que são caros, laboriosos e requerem um tempo elevado de análise.

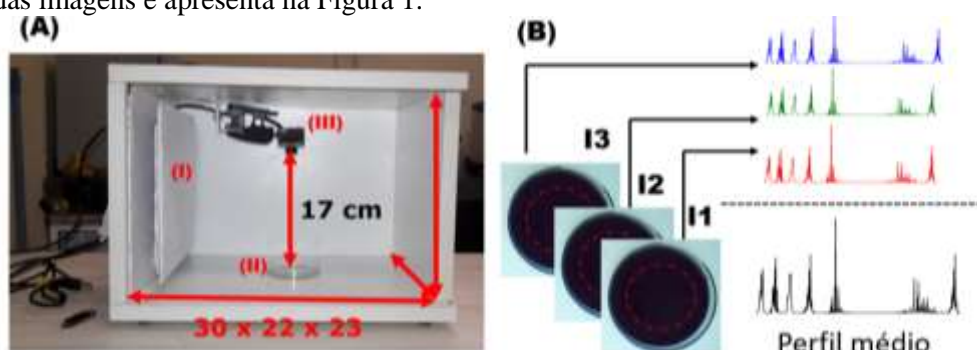
### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de extrato de açaí foram adquiridas no comércio local da Cidade de Marabá-PA. Para todos os casos as amostras foram processadas (extração da polpa do açaí) no ato da aquisição, visando assegurar que as amostras são autênticas e não possui adição de adulterantes. Logo imediatamente a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório e acondicionadas em tubos plásticos, tipo *falcon*, e refrigeradas até o momento das análises. Amostras adulteradas foram geradas em laboratório considerando a farinha trigo e a fécula de mandioca como adulterantes. Foram preparadas misturas binárias açaí/goma e açaí/trigo na proporção mássica de 90/10%. Quantidade apropriadas dos adulterantes foram pesadas, com auxílio de uma balança analítica adicionados ao tubo *falcon* contendo o açaí in natura e agitados vigorosamente em um sistema vortex.

<sup>1</sup>Graduando do curso de Licenciatura Plena em Química. E mail: [alissonn@outlook.com](mailto:alissonn@outlook.com). Bolsista do Programa de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

<sup>2</sup>Professor da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. E mail. [adrianogmes@gmail.com](mailto:adrianogmes@gmail.com).

A aquisição das imagens digitais foi conduzida empregando uma câmera digital (WEBCAM) em uma câmara fechada com iluminação por LED. Uma placa de *petri* foi usada como porta amostra e as imagens foram salvas com resolução de 300 dpi em arquivos do tipo JPG. Foram obtidas imagens em triplicatas e empregadas as médias em todos os cálculos. As imagens digitais foram processadas usando o software ImageGUI, um pacote de livre acesso implementado em ambiente MatLab e disponibilizado pelo Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria – LAQA/UFPB. O sistema usado na aquisição das imagens é apresenta na Figura 1.



**Figura 1:** Aquisição das imagens digitais. Em (a) o sistema composto pela caixa de madeira, sistema de iluminação por LED, porta amostra e WEBCAM, (b) o procedimento para delimitar a região de interesse

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, são apresentadas as imagens digitais, típicas, das amostras de açaí. Note que pela inspeção visual das imagens digitais, não é uma tarefa trivial identificar a adulteração. Em outras palavras, a simples observação da amostra ou de sua imagem por si só não é conclusiva quanto a presença de adulterantes. Na Figura 2d, é apresentado o perfil médio de distribuição de frequência (para os modelos de cor escala de cinzas, RGB – vermelho, verde e azul, HSI- matriz, saturação e intensidade) para cada classe considerada neste estudo. Uma grande semelhança entre as amostras adulteradas como goma e trigo, sendo a região de maior seletividade para as amostras não adulteradas, a zona correspondente ao canal de cor saturação.



**Figura 2:** Imagens das amostras de extrato de açaí: (a) não adulterado, (b) adulterado com trigo, (c) adulterado com goma de mandioca e d) histogramas médios para cada classe.

Com base na inspeção dos dados, neste estudo foram considerados apenas dois grupos de amostras: não adulteradas (27 amostras) e adulteradas (54 amostras). Os dados de histogramas de frequência das amostras foram usados para construção dos modelos de classificação utilizando um conjunto de treinamento (75% das amostras), cujas amostras foram selecionadas pelo algoritmo Kernnard-Stone. Processo validação cruzada completa foi empregado. Um de amostras independentes, conjunto de teste, (25% das amostras) foi utilizado para avaliar a capacidade preditiva de cada modelo em termos de exatidão, sensibilidade (*SEN*) e especificidade (*ESP*). Os resultados estão sumarizados na Tabela 1.

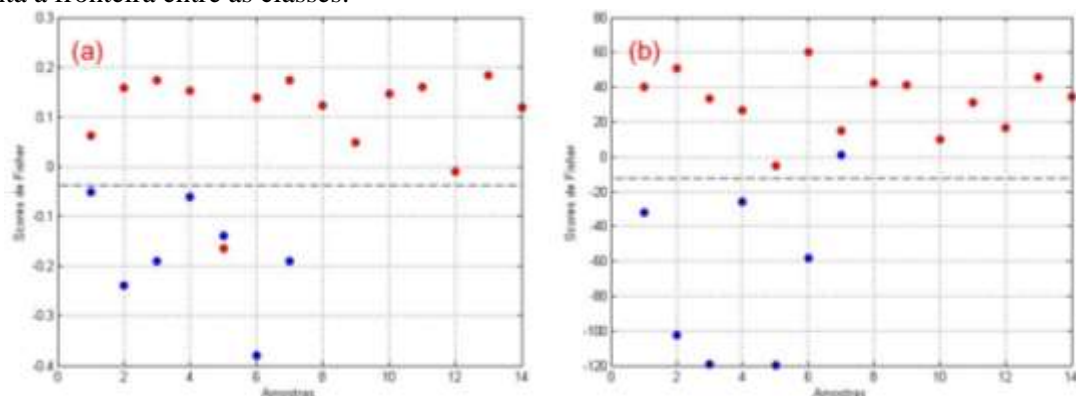
**Tabela 1:** Taxa de acerto para as duas classes estudadas

<i>Modelo</i>	<i>T. A. (%)<sup>a</sup></i>	<i>Sen(NA,A)<sup>b</sup></i>	<i>Esp(NA,A)<sup>c</sup></i>
<i>SPA-LDA</i>	96	0,9/0,925	0,925/0,9
<i>GA-DA</i>	92	0,90/0,95	0,95/0,90
<i>PLS-DA</i>	96	1,00/0,93	0,93/1,00

a:Taxa de acerto; b: Sensibilidade (Não adulterada, adulterada); c: Especificidade (Não adulterada, adulterada);

Com relação a Tabela 1, é possível observar que todos os modelos apresentaram ajuste satisfatórios, obtendo elevado nível de classificação correta, com uma taxa de acerto maior ou igual a 90%. Os valores obtidos para a especificidade (habilidade do modelo de reconhecer as amostras que não são de uma dada

classe), e sensibilidade (capacidade do modelo de classificar corretamente as amostras em suas respectivas classes), são superiores a 90%, demonstrando a eficiência dos modelos de classificação em discriminar amostras de açaí adulterada de amostras não adulteradas. Na Figura 2 são apresentados os gráficos de escores de Fisher, em que é possível ver a separação entre dois grupos de amostras de açaí. A linha pontilhada representa a fronteira entre as classes.



**Figura 3:** Classificação das amostras de açaí adulterado (●) e não adulterado (●) utilizando o modelo LDA e as variáveis selecionadas por (a) SPA e (b) GA.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos sugerem que as imagens digitais portam a informação química capaz de discriminar amostras de extrato de açaí em conformidade de amostras adulteradas e que a combinação de imagens digitais e técnicas de reconhecimento de padrões pode ser uma alternativa viável no combate a adulteração de açaí.

#### REFERÊNCIAS

- A. Choodum, K. Parabun, N. Klawach, N.N. Daeid, P. Kanatharana, W. Wongniramaikul, Real time quantitative colourimetric test for methamphetamine detection using digital and mobile phone technology, *Forensic Science International* 235 (2014) 8–13.
- A.K. Yetisen, J.L. Martinez-Hurtado, A. Garcia-Melendrez, F.C. Vasconcellos, C.R. Lowe, A smartphone algorithm with inter-phone repeatability for the analysis of colorimetric tests, *Sensors and Actuators B: Chemical* 196 (2014) 156–160.
- Biodiversidade Brasileira. Ministério do Meio Ambiente Secretaria de Biodiversidade e Florestas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/chm/arquivos/Bio5.pdf> acessado em 30/08/2017
- <http://g1.globo.com/pa/para/jornal-liberal-1edicao/videos/v/donos-de-venda-de-acai-serao-punidos-criminalmente-por-vender-produto-adulterado-no-pa/3991957/> acessado em 30/08/2017
- K. Thongprajukaew, A. Choodum, B. Sa-E, U. Hayee, Smart phone: A popular device supports amylase activity assay in fisheries research, *Food Chemistry* 163 (2014) 87–91.
- L.F.Capitán-Vallvey, N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, *Analytica Chimica Acta* 899 (2015) 23–56.
- M. Sonka, *Image Processing, Analysis, and Machine Vision*, PWD Publishing, New York, 2015.
- S. F. C. Soares, A. A. Gomes, A. R. G. Filho, M. C. U. Araújo, R. K. H. Galvão. The successive projections algorithm. *Trends in Analytical Chemistry*, 42 (2013) 84-98