

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Trigo  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

# **Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Avaliar Indicadores de Qualidade Tecnológica e Contaminantes em Grãos**

Casiane Salete Tibola  
Everaldo Paulo de Medeiros  
Maria Lúcia Ferreira Simeone  
Marcelo Alvares de Oliveira  
*Editores Técnicos*

**Embrapa**  
**Brasília, DF**  
**2018**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Trigo**

Rodovia BR 285, Km 294  
Caixa Postal 3081  
Telefone: (54) 3316-5800  
Fax: (54) 3316-5802  
99050-970 Passo Fundo, RS  
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações da Embrapa Trigo  
Presidente  
*Leila Maria Costamilan*

Membros  
*Alberto Luiz Marsaro Júnior*  
*Alfredo do Nascimento Junior*  
*Anderson Santi*  
*Genei Antonio Dalmago*  
*Sandra Maria Mansur Scagliusi*  
*Tammy Aparecida Manabe Kiihl*  
*Vladirene Macedo Vieira*

Normalização bibliográfica  
*Maria Regina Martins*

Projeto gráfico, editoração eletrônica e tratamento  
das ilustrações  
*Fátima Maria De Marchi*

Revisão ortográfica  
*Antônio Claudio da Silva Barros*

Fotos da capa  
*Renata Silva (espigas e grãos de milho), Vladimir  
Moreira (vagem de soja), Danilo Estevão (grãos de  
soja), Pedro Scheeren (espigas de trigo) e Paulo  
Odilon Kurtz (grãos de trigo)*

**1ª edição**

1ª impressão (2018): 500 exemplares

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Trigo

---

Espectroscopia no Infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos /  
Casiane Salete Tibola... [et al.], editores técnicos. – Brasília, DF : Embrapa, 2018.  
200 p.

ISBN: 978-85-7035-839-4

1. Grãos - Qualidade. 2. Grãos - Contaminação. 3. Trigo - Controle de qualidade. 4. Soja - Controle de qualidade. 5.  
Milho - Controle de qualidade. 6. Espectroscopia. 7. Infravermelho próximo. 8. NIRS. I. Tibola, Casiane Salete. II. Medeiros,  
Everaldo Paulo de. III. Simeone, Maria Lúcia Ferreira. IV. Oliveira, Marcelo Alvares de.

CDD: 631.56

# Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo Associada a Imagens Hiperespectrais

Francisco Fernandes Gambarra Neto  
Joabson Borges de Araújo  
Everaldo Paulo de Medeiros

## Introdução

Herschel observou que existia, além do espectro visível, radiação que poderia enegrecer uma placa fotográfica ou aumentar a temperatura de um termômetro (Herschel, 1800). O primeiro espectro infravermelho de um composto orgânico foi medido fotograficamente por Abney e Festing (1881), observando que “o fundamento de toda absorção nesses corpos é o hidrogênio”. Brackett (1928) estudou moléculas orgânicas sob alta resolução no infravermelho e mostrou que os átomos de hidrogênio primários, secundários e terciários ligados ao carbono resultam em bandas com comprimentos de onda diferentes. A absorção de luz de um comprimento de onda definido por uma molécula resulta em um aumento na frequência de vibração de uma ligação entre um par de átomos. A vibração na ligação comporta-se como um simples movimento harmônico. Todas as mudanças de energia dentro das moléculas são quantificadas e há uma frequência definida de vibração associada à mudança quantizada na energia vibracional (Herzberg, 1945; Wheeler, 1959).

Ao longo das últimas três décadas, a espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIR) provou ser uma das ferramentas mais eficientes e avançadas para a estimativa de atributos de qualidade e quantidade em amostras de diferentes matrizes.

A região espectral NIR é geralmente definida como o intervalo de comprimento de onda de 900 nm a 2.500 nm. As bandas de absorção nesta região são devidas a sobretons (frequências harmônicas) e combinações das bandas de vibração molecular em nível fundamental. As transições de energia estão entre o estado fundamental e o segundo ou terceiro estado vibratório excitados. Como as transições de energia mais altas são sucessivamente menos propensas a ocorrer, cada sobreton é sucessivamente mais fraco em intensidade (Weyer, 1985).

A espectroscopia NIR ganhou ampla aceitação em diferentes campos devido à sua capacidade de registrar espectros para amostras envolvendo uma mínima manipula-

ção prévia. Tornando-se uma ferramenta analítica de resposta rápida de maneira não destrutiva (Blanco; Villarroya, 2002). Os pontos críticos da precisão das medidas NIR e da quimiometria de quantificação são a decomposição do erro padrão de predição em componentes de *bias* (exatidão) e de variância (Bellon-Maurel; Fernandez-Ahumada, 2010). Novas técnicas como a espectroscopia espacial resolvida no tempo para estimativa de propriedade de absorção e dispersão da luz, assim como técnicas de imagens multi e hiperespectrais no infravermelho próximo (HSI-NIR), foram revisadas por Nicolai, sendo dada atenção especial ao desenvolvimento de sistemas portáteis (Nicolai et al., 2007).

A imagem hiperespectral (HSI) é uma combinação de duas tecnologias consolidadas que incluem espectroscopia e imagem, em que uma imagem é adquirida ao longo dos comprimentos de onda na região do NIR para especificar o espectro completo de comprimento de onda de cada pixel do plano de imagem. A grande vantagem da imagem hiperespectral é a capacidade de caracterizar as propriedades químicas inerentes de uma amostra observando sua distribuição no espaço (Ngadi; Liu, 2010).

As análises com HSI-NIR geram um grande conjunto de dados em uma superfície de amostra, conhecida como hipercubo. Esta estrutura pode ser compreendida como duas dimensões espaciais e uma dimensão espectral, contendo informações químicas e físicas da matriz. Portanto, experimentos que geram dados usando a técnica HSI-NIR tendem a sobrecarregar a capacidade de memória dos sistemas computacionais. Tais arquivos precisam ser analisados com uma abordagem computacional quimiométrica para reduzir a dimensionalidade dos dados, mantendo a informação espectral (Dorrepaal et al., 2016). Para a análise de HSI-NIR devem-se observar alguns procedimentos básicos, como aquisição de imagens hiperespectrais, pré-processamento, análise exploratória multivariada, resolução de imagem hiperespectral, classificação e processamento final de imagem digital (Amigo et al., 2015).

## **Aplicações em produtos agrícolas e agroindustriais usando NIR**

Os avanços nos campos da espectroscopia NIR e quimiometria aumentaram o potencial da tecnologia como uma ferramenta de monitoramento confiável em relação à qualidade do produto e à autenticidade dos alimentos, tornando os sistemas de controle de qualidade rápidos e eficazes (Dixit et al., 2017). Como amostras de mesma composição têm muitas fontes de variabilidade que afetam os espectros NIR, uma grande população de amostras é necessária para projetar modelos robustos de calibração, uma vez que o pré-processamento espectral e a complexidade do modelo são simplificados em relação à abordagem do espectro total (Ruckebusch et al., 2006).

A espectroscopia é a principal técnica experimental de física atômica e molecular que envolve a determinação dos estados de energia de átomos ou moléculas, observando a radiação eletromagnética absorvida ou emitida quando eles mudam de estado. Medir a frequência de luz absorvida ou emitida, determinada pela diferença de energia entre os dois estados, pode fornecer uma indicação sensível às interações que perturbam esses estados de energia (Aenugu et al., 2011).

Processos nos quais se utilizam a espectroscopia NIR e a quimiometria para quantificação e classificação são: identificação de fontes de licopeno e carotenoides, como o betacaroteno (Baranska et al., 2006), classificação de azeite extravirgem (Sinelli et al., 2010), determinação de parâmetros de qualidade em produtos lácteos (Ruzicková; Sustová, 2006), caracterização de azeitona de mesa (Casale et al., 2010), determinação de açúcar em uva (Jarén et al., 2001), quantificação do teor de proteína em produtos de leite em pó (Ingle et al., 2016), controle de qualidade de extratos de frutos silvestres durante o armazenamento (Georgieva et al., 2014).

A tecnologia NIR pode prever composição química, valor do pH, capacidade de retenção, força de cisalhamento da fatia e atributos sensoriais como a cor, forma, marmoreio, odor, sabor, suculência, sensibilidade e firmeza (Prieto et al., 2009). Produtos alimentares que passam por transformações químicas, bioquímicas e físicas, possuem em sua composição proteínas e amidas, permitindo assim que esses produtos sejam caracterizados por métodos usando medidas espectrais no infravermelho próximo e médio (MIR) (Aït Kaddour et al., 2008).

A espectroscopia pode ser usada para analisar pequenas amostras de qualquer composição orgânica e organometálica. Realizar análises precisas, de curto tempo, baixo custo e de forma não destrutiva são demandas pela indústria moderna. Portanto, incorpora os últimos avanços em instrumentação, informatização, calibração, transferência de calibração, desenvolvimento de métodos na espectroscopia NIR, preparação de amostras, controle de processos e análise de dados. Contudo, os conhecimentos de espectroscopia e de química proporcionam uma combinação incomparável de fundamentos teóricos, experiência prática e aplicações avançadas (Workman Jr, 2007).

## **Espectroscopia NIR associada à imagem hiperespectral**

Durante as últimas décadas, os investimentos em pesquisa e tecnologia de agricultura de precisão aumentaram significativamente em todo o mundo. Um desses avanços tecnológicos é na espectroscopia NIR, que aprimora as técnicas de sensoriamento

remoto e a análise de imagens de maneira mais rápida, eficiente e precisa do que com os métodos tradicionais de monitoramento (Kenaston; Crockett, 2018).

A NIR-CI (*Near-Infrared Chemical Imaging*) é a fusão da espectroscopia NIR e da análise de imagem, ou de imagens hiperespectrais com o NIR (HSI-NIR), e pode ser usada para visualizar a distribuição espacial dos compostos químicos em uma amostra, fornecendo imagem química. Cada medida da amostra gera um cubo de dados em mais de 100 canais espectrais ou comprimentos de onda, contendo milhares de espectros. Uma parte importante de uma análise NIR-CI é o processamento dos dados a partir dos hipercubos (Ravn et al., 2008).

A aplicação de imagem hiperespectral foi abordada pela primeira vez em satélites e, mais recentemente, tem sido uma técnica analítica emergente em laboratório. As HSI-NIR geram arquivos de dados que exigem novos pensamentos computacionais tanto em questões técnicas quanto conceituais. Configurações instrumentais típicas incluem uma câmera InGaAs (composto químico incluindo os metais Índio, Gálio e o semimetal Arsênio) com filtro sintonizável de cristal líquido que gera uma imagem de 256 pixels x 320 pixels com 81 bandas de comprimento de onda na região do NIR (900 nm-1.700 nm) (Geladi et al., 2004).

A técnica HSI-NIR é utilizada para obtenção de dados muito complexos, como na caracterização de arrozais por um sistema de sensor hiperespectral em miniatura, montado em um veículo autônomo não tripulado (VANT) (Uto et al., 2013), em projetos que medem índice de respostas ao estresse das plantas (Smith et al., 2004), e no estudo comparativo sobre a utilização do perfil de antocianina usando HSI-NIR como ferramenta para discriminar cultivares autóctones de uva vermelha (Nogales-Bueno et al., 2015).

Aplicação destinada à determinação de danos em frutas é um dos fatores de qualidade interna mais importante, que precisam ser detectados em processos de classificação de qualidade em pós-colheita. As técnicas de HSI-NIR têm potenciais efetivos para identificar e detectar injúrias, uma vez que os danos resultam na ruptura das paredes celulares internas. Um exemplo é o algoritmo desenvolvido para classificação de peras utilizando imagens hiperespectrais, que possibilitou a discriminação de frutas normais e com danos, com 92% de precisão (Lee et al., 2014).

Desenvolvimentos recentes em instrumentação analítica e de métodos de processamento de dados permitiram maior uso de técnicas espectroscópicas, sendo propostos para estabelecer métodos alternativos que substituam as técnicas de referência. Essas melhorias incluíram o desenvolvimento de métodos HSI-NIR combinados com ferramentas quimiométricas apropriadas (Fernández Pierna et al., 2012).

## Resolução de imagem hiperespectral NIR

A principal questão para uma análise de imagem é “Quais são as propriedades químicas e físicas da medida de um hipercubo?”. A resposta à pergunta delimitará os métodos que podem ser potencialmente utilizados e ajudará na concepção de novos algoritmos que possam levar em consideração as especificidades ligadas à natureza da imagem (De Juan et al., 2014).

Variáveis puras de imagens espectroscópicas Raman de partículas de poeira industrial foram selecionadas usando SIMPLEx to use Interactive Self-Modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA), que é uma técnica que seleciona variáveis puras do conjunto de dados espectrais. Os valores das variáveis puras são proporcionais às concentrações e podem, portanto, ser usados para resolver as análises dos espectros no NIR obtidos para as amostras. O SIMPLISMA é uma das metodologias pioneiras quando se tratam de variáveis puras de imagens espectroscópicas, podendo-se encontrar os mais puros pixels (Equação 1), ou os mais puros canais espectrais, ou a resolução espacial de uma imagem, que é representado pela soma ponderada das concentrações espectrais dos constituintes da imagem (Windig et al., 2007).

$$\rho_i = \frac{S_i}{m_i + f_i} \quad (1)$$

Em que  $S_i$  é o desvio padrão dos elementos nos espectros de pixel,  $m_i$  é a média e  $f_i$  é um fator *offset* que representa a porcentagem de ruído nos dados, previnindo a seleção de *background* ou *pixels* de ruído. O primeiro espectro selecionado é o de maior pureza. Então, o resto dos espectros são normalizados e um índice de pureza,  $\rho_i$ , (Equação 2) é recalculado para cada um deles (De Juan et al., 2014):

$$\rho'_i = w_i \times \rho_i \quad (2)$$

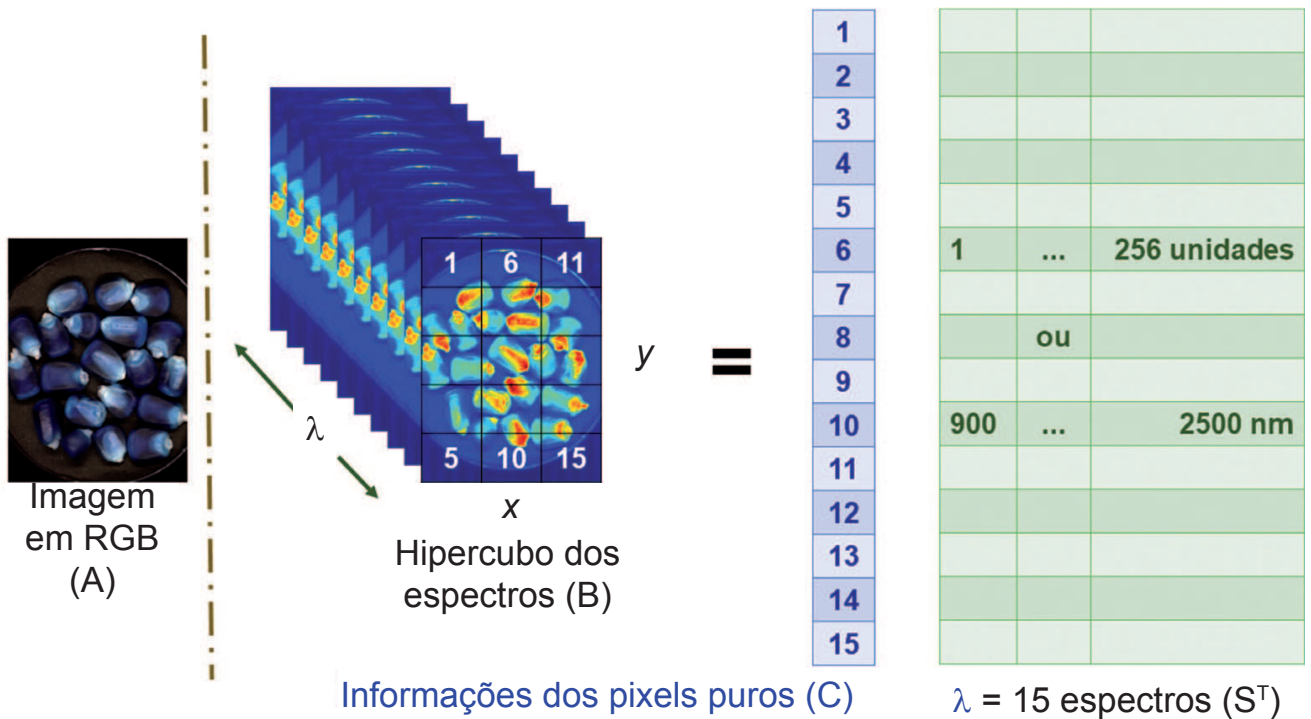
Em que  $w_i$  é um fator de ponderação que leva em consideração a dissimilaridade do *pixel* em análise com o mais puro *pixel* (*background*) anteriormente selecionado (quanto mais dissimilar o espectro, maior o peso) (De Juan et al., 2014).

O segundo *pixel* selecionado será aquele com maior pureza recalculada,  $\rho_i$ . A sequência de recálculo de pureza (de acordo com novos pesos baseados na dissimilaridade com todos os *pixels* selecionados anteriormente) e nova seleção de *pixels* continuará até que um número de espectros de *pixels* igual ao número de constituintes da imagem tenha sido obtido (De Juan et al., 2014).

Estes pesos de concentração variam de *pixel* a *pixel*, dependendo da composição do *pixel*. O hipercubo de espectros NIR ( $\lambda$ ) pode ser expresso matematicamente por um



modelo bilinear. Primeiro, devemos desdobrar o cubo da imagem em uma tabela de dados que contém os espectros de todos os *pixels* em linhas (Figura 1) (De Juan et al., 2014).



**Figura 1.** HSI-NIR de grãos de milho nas imagens espacial em Red, Green and Blue (RGB) (A) e espectral (hiperespectros ou hipercubo de espectros (B). A separação do hipercubo (B) em matrizes bidimensionais de informação dos pixels puros (C) e dos espectros NIR ( $\lambda$ ).

A tabela de dados da Figura 1 contém a medição da imagem de grãos de milho sem tratamento. Ela pode ser expressa como o produto de uma matriz de espectros puros pelos pesos de concentração desses componentes puros em cada *pixel*. Na forma matricial, a expressão lembra a equação linear (Equação 3) (De Juan et al., 2014).

$$D = CS^T + E \quad (3)$$

As linhas da matriz  $S^T$  contêm os espectros puros dos constituintes da imagem e as linhas da matriz  $C$ , os valores das concentrações destes constituintes em cada *pixel*.  $E$  contém os erros experimentais por causa da vibração de sinal não associada com a informação físico-química (De Juan et al., 2014).

Comparando com as câmeras RGB atuais, as câmeras hiperespectrais existentes são limitadas em resolução espacial. Pode-se conseguir resoluções mais elevadas pela combinação de uma HSI-NIR de baixa resolução e uma imagem RGB de alta resolução. Aplica-se um *unmixing algorithm* para busca de uma fatoração da entrada hiperespectral em um conjunto de coeficientes de máxima dispersão, para estimar

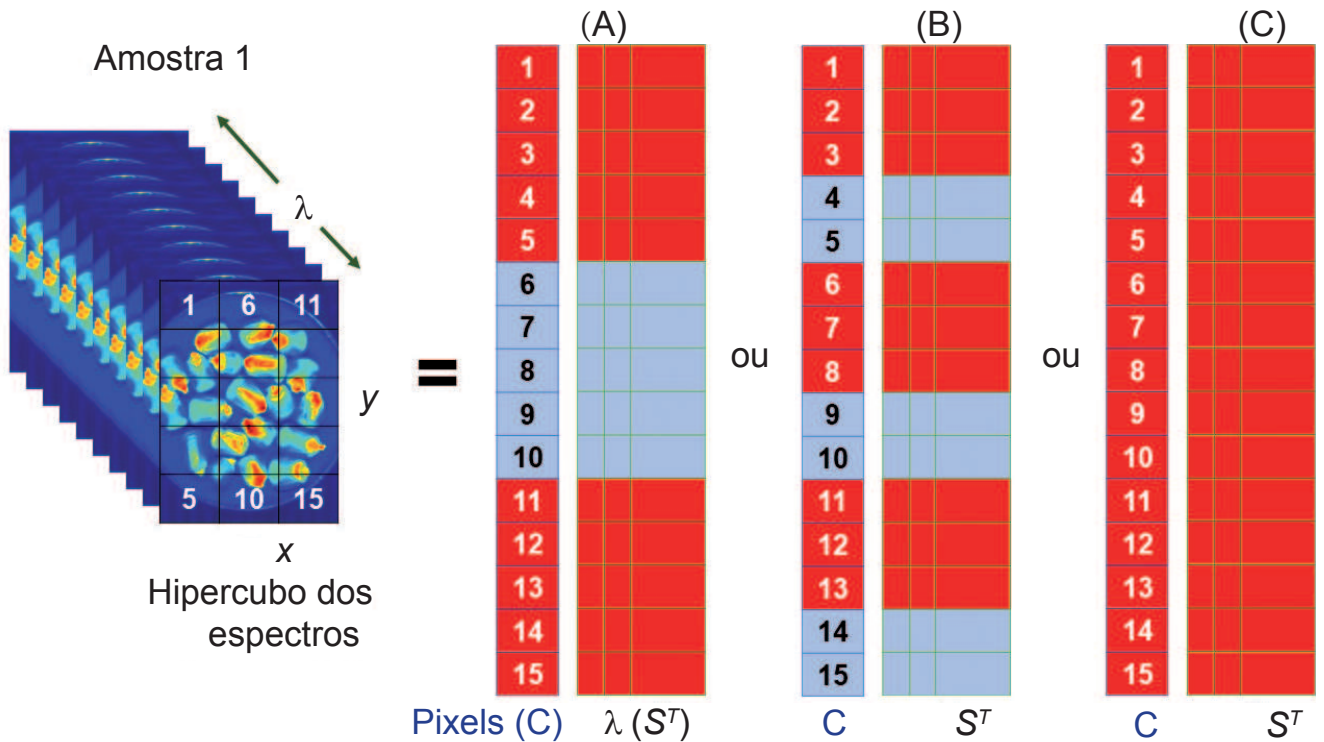


uma base que representa os espectros de reflectância. Utiliza-se essa representação em conjunto com a entrada RGB para produzir o resultado desejado (Kawakami et al., 2011).

O HSI-NIR apresenta um grande potencial para obter informações precisas e confiáveis sobre a qualidade de produtos finais e também é uma excelente ferramenta para controle de processos. Análises quantitativas e estudos de heterogeneidade em imagens NIR são, muitas vezes, realizados por técnicas de calibração multivariada, projetadas neste contexto como regressão de imagem multivariada. Os mínimos quadrados alternados em uma resolução de curva multivariada (MCR-ALS - *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square*) é outro método de análise de dados, voltado principalmente para recuperar os espectros puros e os mapas de distribuição de imagens (Piqueras et al., 2012).

Há diferentes possibilidades em relação aos componentes usados para calibração e validação do algoritmo MCR-ALS (Figura 2). Existem três opções: (A) A totalidade das imagens é analisada dentro do mesmo multiconjunto em uma única análise de resolução. Os mapas de distribuição (perfis de concentração) de cada imagem são divididos por colunas e o valor médio de uma coluna (Figura 2A, vermelho) é usado para calibração, e a média da outra coluna (Figura 2A, azul) é usada para validação. (B) Todas as imagens são divididas em duas partes antes da resolução. Quando se colocam as três colunas (1 a 5, 6 a 10 e 11 a 15) em paralelo voltando-se ao hiper-cubo, separam-se as amostras em três quintos e dois quintos para a calibração e validação (Figura 2B). A análise de resolução múltipla é executada em uma parte do hiper-cubo e os modelos de calibração são construídos. (C) O conjunto de matrizes dos hiper-cubos é dividido em um conjunto de imagens de calibração e um conjunto de imagens de validação (Figura 2C, apenas a imagem de calibração). A análise de resolução é feita no conjunto de ajuste de imagem e as linhas de calibração são construídas. As três estratégias fornecem resultados muito semelhantes com as figuras de mérito relacionadas (Piqueras et al., 2012).

A resolução do HSI-NIR é mantida a mesma utilizando os pré-processamentos da variação de linha de base e dos efeitos de dispersão multiplicativos (Wold et al., 1998). Para isso, existem dois algoritmos: a variação normal padrão padrão (SNV – Standard Normal Variation) e a correção de dispersão multiplicativa (MSC - Multiplicative Scatter Correction) que acarretam em resultados de resolução muito semelhantes e são amplamente utilizados em HSI-NIR (Fearn et al., 2009).



**Figura 2.** Hiper-cubo dos grãos de milho (Amostra 1) com os esquemas de separação dos espectros NIR (A, B e C) de calibração (vermelho) e validação (azul) para análise quantitativa usando informações MCR-ALS.

O SNV opera por espectro, transformando o espectro  $x$  ( $x_1, x_2, \dots, x_p$ ) medido em comprimentos de onda  $\rho$  para  $z$  ( $z_1, z_2, \dots, z_p$ ) (Equação 4).

$$z_i = \frac{(x_i - m)}{s} \tag{4}$$

Em que  $m$  é a média e  $s$  é o desvio padrão dos valores  $x_1, x_2, \dots, x_p$ .

Após a transformação, o espectro  $z$  tem o comprimento quadrado  $z^T z = p - 1$  ou  $p$ , normalizado pelo divisor  $s$ , produzindo uma estrutura espectral curvada ou elíptica no espaço dimensional (Fearn et al., 2009).

O MSC transforma o espectro  $x$  em  $z$  de acordo com a Equação 5.

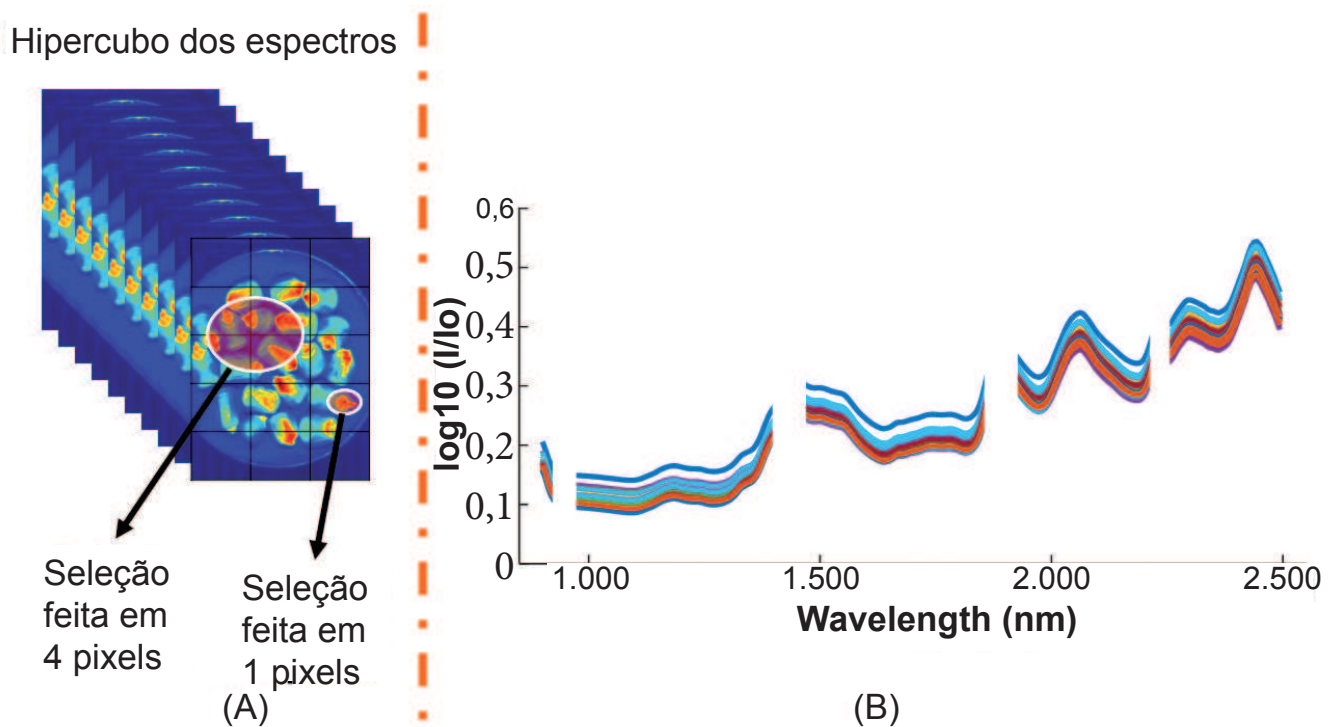
$$z_i = \frac{(x_i - a)}{b} \tag{5}$$

Em que  $a$  é a interseção e  $b$  é a inclinação da reta da regressão dos mínimos quadrados dos valores  $x_1, x_2, \dots, x_p$ , nos valores correspondentes aos coeficientes de correlação linear  $r_1, r_2, \dots, r_p$  para um espectro médio de todos os espectros disponíveis, por exemplo, o espectro médio de um conjunto de calibração. Portanto, os espectros pré-processados por MSC não são normalizados, e a geometria no espaço espectral do SNV não é a mesma do MSC.

## Aplicações de imagens hiperespectrais NIR

Os espectros medidos correspondentes aos *pixels* com o mesmo tipo de superfície exibem uma variabilidade espectral inerente que impede a caracterização de superfícies homogêneas por assinaturas espectrais únicas (Figura 3B). Isso ocorre porque o sensor integra a irradiância de toda a informação dentro da superfície de um *pixel* de imagem (Figura 3A). A variabilidade espectral e a interferência de *pixels* mistos são os principais obstáculos que precisam ser resolvidos e superados pelos algoritmos para as aplicações envolvendo HSI (Manolakis et al., 2003).

Na Figura 3(B), observa-se que as lacunas em branco nos espectros são correspondentes aos comprimentos de onda próximo das bandas de absorção de água, os quais foram descartados por causa de sua baixa relação sinal/ruído (Manolakis et al., 2003).



**Figura 3.** Ilustração de variabilidade hiperespectral e a interferência dos pixels mistos das amostras de grãos de milho. (A) A irradiância de todos os materiais dentro dos pixels ou células de resolução 3 ( $x$ ) x 5 ( $y$ ) é reduzida pelo sensor por um único pixel de imagem. (B) Os espectros medidos ( $\lambda$ ) correspondentes aos pixels com o mesmo tipo de superfície exibem uma variabilidade espectral que impede a caracterização de superfícies heterogêneas e com o *background*.

Por exemplo, o dano causado por insetos em trigo afeta a qualidade do produto e é considerado um ponto crítico na pós-colheita desta cultura. O potencial de HSI-NIR para a detecção de grãos de trigo danificados por insetos foi investigado. As sementes de trigo saudáveis e visivelmente danificadas por *Sitophilus oryzae*, *Rhizopertha dominica*, *Cryptolestes ferrugineus* e *Tribolium castaneum* foram analisadas na faixa de comprimento de onda 1.000 nm a 1.600 nm. A dimensão dos dados hiperespectrais adquiridos foi reduzida com a análise de imagens multivariadas. Seis características de imagem estatística como máximo, mínimo, médio, mediano, desvio padrão e variância, e 10 recursos de histogramas foram extraídos nas imagens reduzidas à informação nas variáveis de 1.101,69 nm e 1.305,05 nm. Usou-se, para essa aplicação, recursos quimiométricos baseados em função linear, função quadrática e equação do modelo de Mahalanobis em estratégia de classificação (Singh et al., 2009).

A HSI-NIR foi utilizada para estudar três cepas de cada um de três *Fusarium* spp. (*Fusarium subglutinans*, *Fusarium proliferatum* e *Fusarium verticillioides*) inoculados em meio de cultura batata-dextrose-ágar em placas de Petri após 72 h ou 96 h de incubação. A análise de imagens multivariadas foi utilizada para compor modelos de reconhecimento de padrão empregando PCA e PLS-DA (*Partial Least Square – Discriminant Analysis*). As análises, incluindo todas as cepas, evidenciaram quão diferentes as cepas foram umas das outras. Usando gradientes de classificação, foi possível observar a mudança no crescimento do micélio ao longo do tempo. A primeira e segunda componentes principais (PC1 e PC2) explicaram as variações entre os diferentes *Fusarium* spp. como dispersão e diferenças na produção de proteínas, respectivamente. Os resultados de previsão de PLS-DA discriminaram as espécies de *F. verticillioides*. Para *F. subglutinans*, 78%-100% de *pixels* foram corretamente previstos, dependendo dos conjuntos de treinamento e teste usados, e a porcentagem de valores preditos corretamente de *F. proliferatum* foi de 60%-80%. A visualização do crescimento radial do micélio nas imagens da pontuação na construção de PCA foi possível em razão do uso da HSI-NIR, o que seria impossível com espectroscopia nas regiões do visível ou NIR convencionais (Williams et al., 2012).

Yang et al. (2015) conseguiram classificar sementes de milho ceroso de acordo com o teor de amilopctina, através da análise simultânea de imagens hiperespectrais com as características morfológicas dos grãos. Auxiliada com ferramentas quimiométricas para classificação, como SNV, foram obtidos índices de classificação em torno de 98,2% e de 96,3%, em comparação com o modelo PLS-DA.

Outros estudos realizados por Ambrose (2016), nos quais grãos de milho foram analisados de forma não destrutiva, utilizando a técnica de HSI-NIR, associada ao modelo de classificação de Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA), apresentaram exatidão de 97,6% para calibração e 95,6% para predição de semen-

tes viáveis e não viáveis. Assim também Monteiro et al. (2007) utilizaram a HSI para analisar os teores de sacarose, glicose, frutose e de aminoácidos em soja, projetando um modelo de predição baseado em algoritmos de redes neurais artificiais, e comparando-o com outros métodos de pré-processamento como reflectância bruta, segunda derivada e PCA.

## Referências

ABNEY, W. de W.; FESTING, E. R. On the influence of the atomic grouping in the molecules of organic bodies on their absorption in the infra-red region of the spectrum. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 172, p. 887-918, jan. 1881. Disponível em: <<http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1881.0020>>. Acesso em: 24 mar. 2018.

AENUGU, H. P. R.; KUMAR, D. S.; PARTHIBAN, S. N.; GHOSH, S. S.; BANJI, D. Near infrared spectroscopy - an overview. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, n. 2, p. 825-836, 2011.

AÏT KADDOUR, A.; MONDET, M.; CUQ, B. Application of two-dimensional cross-correlation spectroscopy to analyse infrared (MIR and NIR) spectra recorded during bread dough mixing. **Journal of Cereal Science**, v. 48, n. 3, p. 678-685, 2008.

AMBROSE, A. High speed measurement of corn seed viability using hyperspectral imaging. **Infrared Physics & Technology**, v. 75, p. 173-179, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2015.12.008>>. Acesso em: 24 mar. 2018.

AMIGO, J. M.; BABAMORADI, H.; ELCOROARISTIZABAL, S. Hyperspectral image analysis. A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 896, p. 34-51, 2015.

BARANSKA, M.; SCHÜTZE, W.; SCHULZ, H. Determination of lycopene and  $\beta$ -carotene content in tomato fruits and related products: comparison of FT-Raman, ATR-IR, and NIR spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 24, p. 8456-8461, 2006.

BELLON-MAUREL, V.; FERNANDEZ-AHUMADA, E.; PALAGOS, B.; ROGER, J.-M.; MCBRATNEY, A. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1073-1081, 2010.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 240-250, 2002.



BRACKETT, F. S. Characteristic differentiation in the spectra of saturated hydrocarbons. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 14, n. 11, p. 857-864, nov. 1928. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16577147>>. Acesso em: 24 mar. 2018.

CASALE, M.; ZUNIN, P.; COSULICH, M. E.; PISTARINO, E.; PEREGO, P.; LANTERI, S. Characterization of table olive cultivar by NIR spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 122, n. 4, p. 1261-1265, 2010.

DE JUAN, A.; MAEDER, M.; HANCEWICZ, T.; DUPONCHEL, L.; TAULER, R. Chemometric tools for image analysis. In: SALZER, R.; SIESLER, H. W. (Org.). **Infrared and raman spectroscopic imaging**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 57-110.

DIXIT, Y.; CASADO-GAVALDA, M. P.; CAMA-MONCUNILL, R.; CAMA-MONCUNILL, X.; MARKIEWICZ-KESZYCKA, M.; CULLEN, P. J.; SULLIVAN, C. Developments and challenges in online NIR spectroscopy for meat processing. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, p. 1172-1187, 2017.

DORREPAAL, R.; MALEGORI, C.; GOWEN, A. Tutorial: time series hyperspectral image analysis. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, n. 2, p. 89-107, 2016.

FEARN, T.; RICCIOLI, C.; GARRIDO-VARO, A.; GUERRERO-GINEL, J. E. On the geometry of SNV and MSC. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, n. 1, p. 22-26, 2009.

FERNÁNDEZ PIERNA, J. A.; VERMEULEN, P.; AMAND, O.; TOSSENS, A.; DARDENNE, P.; BAETEN, V. NIR hyperspectral imaging spectroscopy and chemometrics for the detection of undesirable substances in food and feed. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 117, p. 233-239, 2012.

GELADI, P.; BURGER, J.; LESTANDER, T. Hyperspectral imaging: calibration problems and solutions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 72, n. 2, p. 209-217, 2004

GEORGIEVA, M.; NEBOJAN, I.; MIHALEV, K.; YONCHEVA, N. Application of NIR spectroscopy and chemometrics in quality control of wild berry fruit extracts during storage. **Croatian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3/4, p. 67-73, 2014. Disponível em: <[http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=171380](http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=171380)>. Acesso em: 24 mar. 2018.

HERSCHEL, W. XIII. Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects; with remarks, that prove the different refrangibility of radiant heat. To which is added, an inquiry into the method of viewing the sun advantageously, with telescopes of large apertures and high magnifying powers. **Philosophical Transactions of the Royal Society**



- of London, v. 90, p. 255-283, 1800. Disponível em: <<http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1800.0014>>. Acesso em: 24 mar. 2018.
- HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules**. New York: D. Van Nostrand Company, 1945. v. 2, 644 p.
- INGLE, P. D.; CHRISTIAN, R.; PUROHIT, P.; ZARRAGA, V.; HANDLEY, E.; FREEL, K.; ABDO, S. Determination of protein content by NIR spectroscopy in protein powder mix products. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 2, p. 360-363, 2016.
- JARÉN, C.; ORTUÑO, J. C.; ARAZURI, S.; ARANA, J. I.; SALVADORES, M. C. Sugar determination in grapes using NIR technology. **International Journal of Infrared and Millimeter Waves**, v. 22, n. 10, p. 1521-1530, 2001.
- KAWAKAMI, R.; WRIGHT, J.; TAI, Y.-W.; MATSUSHITA, Y.; BEN-EZRA, M.; IKEUCHI, K. High-resolution hyperspectral imaging via matrix factorization. In: CONFERENCE ON COMPUTER VISION AND PATTERN RECOGNITION, 2011, Colorado Springs. **Proceedings...** Colorado Springs: IEEE Computer Society: University of Colorado, 2011. p. 2329-2336.
- KENASTON, B.; CROCKETT, C. ASD - Highland Precision Agriculture case study: improving precision agriculture with visual and near-infrared spectroscopy. **NIR news** v. 29, n. 2, p. 7-9, 2018. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0960336017751299>>. Acesso em: 24 mar. 2018.
- LEE, W.-H.; KIM, M. S.; LEE, H.; DELWICHE, S. R.; BAE, H.; KIM, D.-Y.; CHO, B.-K. Hyperspectral near-infrared imaging for the detection of physical damages of pear. **Journal of Food Engineering**, v. 130, p. 1-7, 2014.
- MANOLAKIS, D.; MARDEN, D.; SHAW, G. hyperspectral image processing for automatic target detection applications. **Lincoln Laboratory Journal**, v. 14, n. 1, p. 79-116, 2003.
- MONTEIRO, S. T.; MINEKAWA, Y.; KOSUGI, Y.; AKAZAWA, T.; ODA, K. Prediction of sweetness and amino acid content on soybean crops from hyperspectral imagery. **Journal of Photogrammetry & Remote Sensing**, v. 62, p. 2-12. 2007.
- NGADI, M. O.; LIU, L. Hyperspectral image processing techniques. In: SUIN, D.-W. (Ed.). **Hyperspectral imaging for food quality analysis and control**. London: Academic Press, 2010. Chap. 4, p. 99-127.
- NICOLAÏ, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. **Postharvest Biology and Technology**, v. 46, n. 2, p. 99-118, 2007.
- NOGALES-BUENO, J.; RODRÍGUEZ-PULIDO, F. J.; HEREDIA, F. J.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M. Comparative study on the use of anthocyanin profile, color image analysis and near-

infrared hyperspectral imaging as tools to discriminate between four autochthonous red grape cultivars from la Rioja (Spain). **Talanta**, v. 131, p. 412-416, 2015.

PIQUERAS, S.; BURGER, J.; TAULER, R.; JUAN, A. Relevant aspects of quantification and sample heterogeneity in hyperspectral image resolution. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 117, p. 169-182, ago. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743911002577>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

PRIETO, N.; ROEHE, R.; LAVÍN, P.; BATTEN, G.; ANDRÉS, S. Application of near infrared reflectance spectroscopy to predict meat and meat products quality: a review. **Meat Science**, v. 83, n. 2, p. 175-186, 2009.

RAVN, C.; SKIBSTED, E.; BRO, R. Near-infrared chemical imaging (NIR-CI) on pharmaceutical solid dosage forms-Comparing common calibration approaches. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 48, n. 3, p. 554-561, 2008.

RUCKEBUSCH, C.; ORHAN, F.; DURAND, A.; BOUBELLOUTA, T.; HUVENNE, J. P. Quantitative analysis of cotton-polyester textile blends from near-infrared spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 539-544, 2006.

RUZICKOVÁ, J.; SUSTOVÁ, K. Determination of selected parameters of quality of the dairy products by NIR spectroscopy. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 24, n. 6, p. 255-260, 2006. Disponível em: <<http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/50302.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2018.

SINELLI, N.; CERRETANI, L.; DI EGIDIO, V.; BENDINI, A.; CASIRAGHI, E. Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity. **Food Research International**, v. 43, n. 1, p. 369-375, 2010.

SINGH, C. B.; JAYAS, D. S.; PALIWAL, J.; WHITE, N. D. G. Detection of insect-damaged wheat kernels using near-infrared hyperspectral imaging. **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 3, p. 151-158, 2009.

MITH, K. L.; STEVEN, M. D.; COLLS, J. J. Use of hyperspectral derivative ratios in the red-edge region to identify plant stress responses to gas leaks. **Remote Sensing of Environment**, v. 92, n. 2, p. 207-217, 2004.

UTO, K.; SEKI, H.; SAITO, G.; KOSUGI, Y. Characterization of rice paddies by a UAV-mounted miniature hyperspectral sensor system. **IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing**, v. 6, n. 2, p. 851-860, 2013.

WEYER, L. G. Near-infrared spectroscopy of organic substances. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 21, n. 1/2, p. 1-43, 1985.

WHEELER, O. H. Near infrared spectra of organic compounds. **Chemical Reviews**, v. 59, n. 4, p. 629-666, 1959.

WILLIAMS, P. J.; GELADI, P.; BRITZ, T. J.; MANLEY, M. Near-infrared (NIR) hyperspectral imaging and multivariate image analysis to study growth characteristics and differences between species and strains of members of the genus *Fusarium*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, n. 6/7, p. 1759-1769, 2012.

WINDIG, W.; MARKEL, S.; THOMPSON, P. M. Self-modeling image analysis with SIMPLISMA. **Techniques and applications of hyperspectral image analysis**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2007. p. 69-87. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470010884.ch4>>. Acesso em: 30 maio 2018.

WOLD, S. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 44, n. 1/2, p. 175-185, Dec. 1998.

WORKMAN JR., J. J. NIR spectroscopy calibration basics. In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Ed.). **Handbook of near-infrared analysis**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 123-149. (Practical spectroscopy, 35). Disponível em: <<http://books.google.lu/books?id=6EEed1a0uka0C>>. Acesso em: 30 maio 2018.

YANG, X.; HONG, H.; YOU, Z.; CHENG, F. Spectral and image integrated analysis of hyperspectral data for waxy corn seed variety classification. **Sensors**, v. 15, n. 7, p. 15578-15594, July 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/280030104\\_Spectral\\_and\\_Image\\_Integrated\\_Analysis\\_of\\_Hyperspectral\\_Data\\_for\\_Waxy\\_Corn\\_Seed\\_Variety\\_Classification](https://www.researchgate.net/publication/280030104_Spectral_and_Image_Integrated_Analysis_of_Hyperspectral_Data_for_Waxy_Corn_Seed_Variety_Classification)>. Acesso em: 19 jul. 2018.