

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PREDIÇÃO DA ENERGIA METABOLIZÁVEL DO MILHO
PARA SUÍNOS COM O USO DA ESPECTROSCOPIA DE
REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS

Autora: Silvia Letícia Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Pozza

MARINGÁ
Estado do Paraná
Abril-2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PREDIÇÃO DA ENERGIA METABOLIZÁVEL DO MILHO
PARA SUÍNOS COM O USO DA ESPECTROSCOPIA DE
REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS

Autora: Silvia Letícia Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Pozza

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM ZOOTECNIA, no Programa de Pós-Graduação em Zootecnia da Universidade Estadual de Maringá - Área de Concentração Produção Animal

MARINGÁ
Estado do Paraná
Abril-2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F383p Ferreira, Silvia Leticia
 Predição da energia metabolizável do milho para
 suínos com o uso da espectroscopia de refletância no
 infravermelho próximo - NIRS / Silvia Leticia
 Ferreira. -- Maringá, 2016.
 62 f. : il., figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Paulo Cezar Pozza.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Programa de
 Pós-Graduação em Zootecnia, 2016.

 1. Suínos - Nutrição - Milho. 2. Energia
 metabolizável. 3. Equação de predição. 4. Milho.
 NIRS. I. Pozza, Paulo Cezar, orient. II.
 Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
 Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Zootecnia.
 III. Título.

CDD 21.ed.636.4

ECSL-003215



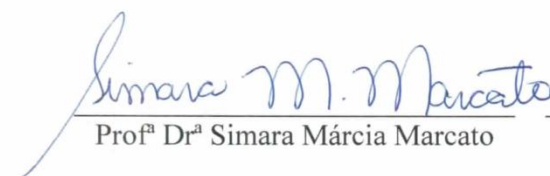
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS


**PREDIÇÃO DA ENERGIA METABOLIZÁVEL
DO MILHO PARA SUÍNOS COM O USO DA
ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO - NIRS**

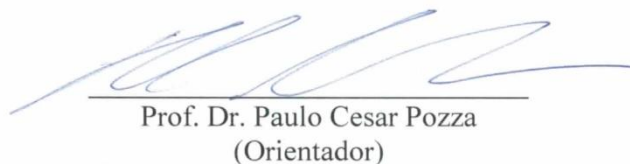
Autora: Silvia Letícia Ferreira
Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Pozza

TITULAÇÃO: Mestre em Zootecnia - Área de Concentração Produção
Animal

APROVADA em 27 de abril de 2016.


Prof.^a Dr.^a Simara Márcia Marcato


Prof. Dr. Robson Marcelo Rossi


Prof. Dr. Paulo Cesar Pozza
(Orientador)

“Nunca jamás dejes de preguntar por qué las cosas son como son. Nunca te conformes con la primera respuesta. Nunca te quedes con dudas si podés sacártelas. El conocimiento es luminoso y te abre puertas”

(Gabriela Cancellaro)

Ao

meu pai e à minha mãe que
foram o início de tudo

Ao

meu irmão, Carlos Fernando,
pelo estímulo e apoio desde a graduação

À

minha avó, Araci, pela compreensão
demonstrada durante minhas ausências,
companheirismo e pelo incentivo

Aos

meus tios e primos, que sempre apoiaram a mim
e aos meus pais, quando eu não pude estar presente

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

À Universidade Estadual de Maringá, por ter-me possibilitado desenvolver este trabalho. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e ao FINEP por possibilitar a realização das análises no calorímetro adiabático.

Ao Prof. Dr. Paulo Cesar Pozza, pela dedicada orientação, ensinamentos, estímulo e amizade. E principalmente por ser um exemplo de dedicação e amor à profissão.

Ao Departamento de Zootecnia, UEM, em especial o Prof. Dr. Ricardo de Souza Vasconcellos que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, da UEM, pelos valiosos ensinamentos.

Aos companheiros de grupo de pesquisa, Laura Díaz, Marcelise Fachinello, Tiago Pasquetti, Cleiton Sangali, Lucas Esteves, Vinicius Cambito de Paula, Bruno Campos, Natália Galoro e Alejandro, pois sem a ajuda e apoio deles não seria possível realizar este trabalho.

Aos colegas de curso Erica Grecco, Joyce Sato, Mônica Merenda, Christian Figueroa, pela amizade, apoio e demonstração de companheirismo.

Aos funcionários do laboratório Augusto, Creuza e Osvaldo pelo auxílio na realização das análises.

Aos funcionários da Fazenda Experimental de Iguatemi- FEI, em especial aos senhores João e Carlos que tanto me auxiliaram no manejo dos animais.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

SILVIA LETÍCIA FERREIRA, filha de Donizetti Ferreira e Diva Aparecida Fornel Ferreira, nasceu em Apucarana, Paraná, no dia 07 de dezembro de 1990.

Em março de 2008, iniciou o curso de Zootecnia pela Universidade Estadual de Maringá.

Em setembro de 2012, foi selecionada como bolsista pelo programa Ciência sem Fronteiras, para realização de graduação sanduíche na Universidad de Córdoba - Espanha, com conclusão em Julho de 2013.

Em dezembro de 2013, concluiu o curso de Zootecnia pela Universidade Estadual de Maringá.

Em março de 2014, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, em nível de Mestrado, área de concentração Produção Animal, na Universidade Estadual de Maringá, realizando estudos na área de nutrição de suínos.

No dia 27 de abril de 2016, submeteu-se à banca para defesa da Dissertação.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
I – INTRODUÇÃO.....	7
REVISÃO DE LITERATURA.....	9
1. Características agronômicas e composição química do milho	9
2. Utilização da energia química dos alimentos pelos suínos.....	10
3. Determinação dos valores de energia digestível (ED) e metabolizável (EM).....	11
4. Uso de equações de predição na formulação de rações para suínos.....	12
5. Conceitos sobre a espectroscopia de refletância no infravermelho próximo – NIRS	15
5.1. Aspectos importantes para o desenvolvimento da curva de calibração	16
5.2. Fontes de erro relacionadas à amostragem.....	17
5.3. Espectro NIR: Pré-tratamento espectral	17
5.4. Modelos de regressão	18
5.5. Escolha do melhor modelo	19
6. Principais vantagens e desvantagens da tecnologia NIRS.....	20

7. Espectroscopia NIRS para prever a composição química e energética de alimentos.....	21
REFERÊNCIAS.....	23
II- OBJETIVO GERAL.....	28
III – VALIDAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MILHO OBTIDAS PELO NIRS UTILIZANDO A INFERÊNCIA BAYESIANA.....	29
RESUMO.....	29
ABSTRACT.....	30
INTRODUÇÃO.....	31
MATERIAL E MÉTODOS.....	32
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
CONCLUSÕES.....	39
REFERÊNCIAS.....	39
IV- PREDIÇÃO DA ENERGIA METABOLIZÁVEL DO MILHO PARA SUÍNOS COM O USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS.....	41
RESUMO.....	41
ABSTRACT.....	42
INTRODUÇÃO.....	43
MATERIAL E MÉTODOS.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS.....	60

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Valores descritivos para composição proximal dos diferentes cultivares de milho utilizados para desenvolver a curva de calibração do NIRS, e para validar as equações ajustadas 34
- Tabela 2. Resultados obtidos para a equação de predição no conjunto de amostras de calibração 35
- Tabela 3. Composição proximal dos cultivares de milhos usados na validação externa dos modelos, a partir de metodologias convencionais (LAB) e da espectroscopia no infravermelho próximo NIRS, expressos na matéria seca 36
- Tabela 4. Estimativas bayesianas *a posteriori* da composição bromatológica do milho analisado por espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) e por método físico-químico (LAB) 38
- Tabela 1 Composição centesimal da ração referência, em percentagem na matéria natural 45
- Tabela 2. Composição química do milho de diferentes cultivares, expressos na matéria natural 49

Tabela 3. Valores energéticos e coeficientes de metabolizabilidade da energia de diferentes milhos para suínos, expressos na matéria natural 51

Tabela 4. Valores médios, desvios-padrão, valores mínimos e máximos, coeficientes de variação (CV) e valores de energia metabolizável estimada (EME) e observada (EMO) dos cultivares de milho, por modelo de predição, expressos na matéria seca 52

Tabela 5. Estimativas *a posteriori* para as equações de regressão dos valores estimados de energia metabolizável (EME) em função dos valores observados de EM, para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico químicos (LAB). 54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxo de energia no animal (Adaptado de De Lange e Birkett (2005); Fernandes e Toro-Velasquez (2014)).....12

Figura 1. Modelos de regressão ajustados para os valores de energia metabolizável (EM) estimados (EME) pelas equações EM1 a), EM2 b), EM3 c), EM4 d), EM5 e), EM6 f), EM7 g), EM8 h), EM9 i), EM10 j) e EM11 k) em função dos valores de EM observados (EMO) para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico químicos (LAB).....57

Figura 2. Modelo de regressão ajustado para os valores de EM preditos pela equação EM7 com o uso do (NIRS), em função dos valores preditos por esta mesma equação utilizando os dados de composição química obtidos em laboratório (LAB).....59

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química e energética de diferentes cultivares de milho, e avaliar modelos matemáticos para estimar os valores de energia metabolizável do milho para suínos, com o uso da espectroscopia de refletância no infravermelho próximo - NIRS. Este estudo foi realizado em duas etapas: Etapa 1: foram desenvolvidas as curvas de calibração do NIRS para a predição da composição química do milho. Um total de 89 amostras de milho foram analisadas por métodos químicos e escaneadas pelo NIRS, sendo que 80 amostras foram usadas para estabelecer o modelo de calibração e nove amostras foram usadas para a validação externa. A leitura das amostras foi realizada na faixa de espectro entre 1.100 e 2.500 nm e foi aplicado o modelo de regressão, sendo os parâmetros do modelo estimados por meio do método de Mínimos Quadrados Parciais Modificado (MPLS). Para a matéria seca (MS), matéria mineral (MM), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), extrato etéreo (EE), proteína bruta (PB) e energia bruta (EB) os coeficientes de determinação (R^2) obtidos na calibração foram de 0,99; 0,30; 0,15; 0,40; 0,83; 0,94; 0,86 e o erro padrão de predição foi de 0,33; 0,16; 0,81; 0,43; 0,21; 0,21 e 14,06, respectivamente. Os melhores valores de desvio residual da predição (RPD) foram obtidos para a MS (RPD= 6,93) e para o EE (RPD = 3,23). Para o conjunto de validação os valores laboratoriais para a MM variaram entre 0,88% e 1,27% e os valores obtidos no NIRS estavam entre 1,14% e 1,27%. Para a FDN, o método de referência (laboratorial) indicou valores entre 10,92% e 13,40%, enquanto que a tecnologia NIRS mostrou valores entre 11,77% e 12,35%. Os valores de FDA variaram de 2,99% a 4,00% para o método de referência e entre 3,71% e 4,07% para o NIRS. Para a PB os valores de referência estiveram entre 7,71% e 9,91%, e entre 8,08% e 8,81% para o

NIRS. Os valores de referência para o EE e a EB estavam entre 3,12% e 4,24% e entre 4.434 Kcal e 4.602 Kcal, respectivamente, enquanto que o NIRS indicou valores entre 3,49% e 4,07% e 4.444 kcal/Kg e 4.483 kcal/Kg, nesta mesma ordem. Etapa 2: foi realizado um ensaio de digestibilidade para determinar o valor nutricional de diferentes cultivares de milho. Foram utilizados 44 suínos, machos castrados, distribuídos em delineamento experimental de blocos ao acaso, com 11 tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos consistiram de uma ração referência e de 10 rações testes, compostas por 10 cultivares de milho, as quais substituíram em 25% a ração referência. Para se estimar os valores de energia metabolizável (EM) foram utilizadas 11 equações de predição, que também foram inseridas no NIRS para prever os valores energéticos do milho com o uso da espectroscopia no infravermelho próximo. Foram ajustados modelos de regressão linear de 1º grau dos valores de energia metabolizável estimada (EME) em função dos valores de energia metabolizável observada (EMO), sendo a existência de relação linear avaliada pela detecção da significância das estimativas *a posteriori* dos parâmetros da reta. Para cada cultivar foram determinados os teores de MS, MM, PB, EE, FDN, FDA e EB seguindo as metodologias convencionais de laboratório, que variaram de 86,57 a 89,71; 1,00 a 1,52; 8,28 a 10,71; 3,74 a 4,10; 11,08 a 13,83; 3,47 a 4,82; 4390 a 4478 respectivamente, e utilizando a tecnologia NIRS estes valores variaram de 87,69 a 91,07; 1,21 a 1,30; 9,65 a 10,96; 3,56 a 4,35; 11,69 a 12,29; 3,50 a 3,79 e 4473 a 4518, respectivamente. Os valores de energia digestível (ED) e energia metabolizável (EM) variaram de 3.400 a 3.752 e 3.244 a 3.611 kcal/Kg, respectivamente, e os coeficientes de digestibilidade e metabolizabilidade da EB apresentaram variação de 85,68 a 95,66% e 83,00 a 92,07%. A relação EM:ED variou de 0,93 a 0,97. O NIRS demonstrou ser efetivo na determinação do conteúdo de FDN, PB, EB e EE do milho, sendo similar ao método de referência. As equações de predição $EM_1 = 4334 - 8,1MM + 4,1EE - 3,7FDN$; $EM_2 = 4194 - 9,2MM + 1,0PB + 4,1EE - 3,5FDN$; $EM_7 = 344,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB$ e $EM_8 = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138MM \times FDN$ são as mais adequadas para prever os valores de energia metabolizável do milho utilizando o NIRS.

Palavras-chave: Energia metabolizável, equação de predição, milho, NIRS, suínos.

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the chemical composition and energetic values of different varieties of corn and evaluate mathematical models to predict the corn metabolizable energy values (ME) for pigs by using the Near Infrared Spectroscopy – NIRS. This study was performed in two stages: Stage 1: calibration curves were built to predict the chemical composition of the corn by using the NIRS technology. A total of 89 samples of corn were analyzed by wet chemical methods, and were also scanned by NIRS, in which 80 samples were used to establish the calibration model, and 9 samples were used for the external validation. The reading of the samples was carried out in the spectrum range between 1,100 and 2,500 nm and applied the regression model, and the model parameters estimated by the method of Modified Partial Least Squares (MPLS). For dry matter (DM), mineral matter (MM), neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), ether extract (EE), crude protein (CP) and gross energy (GE), the determination coefficients on the calibration set were 0.99; 0.30; 0.15; 0.40; 0.83; 0.94; 0.86 and the standard error of prediction (SEP) for them were 0.33; 0.16; 0.81; 0.43; 0.21; 0.21 e 14.06, respectively. The best residual performance deviation (RPD) were obtained for dry matter (RPD = 6.93) and for fat (RPD = 3.23). For the validation set the laboratorial values for ash ranged between 0.88% and 1.19%, and the values obtained in the NIRS ranged between 1.14 and 1.27%. For NDF the reference method indicated values between 10.91 and 13.39%, while the technology NIRS showed values between 11.77 and 12.35%. The ADF values ranged between 2.99 and 4.00% for the reference method and between 3.71 and 4.07% for the NIRS. For CP the reference values were between 7.71 and 9.91% and 8.08 and 8.81% for the NIRS. The

reference values for fat and GE were between 3.12% and 4.24% and 4434 Kcal and 4602 Kcal respectively, and the NIRS indicated values between 3.49% and 4.07% and 4444 kcal/Kg and 4483 kcal/Kg, in this same order. The NIRS demonstrated to be effective to determinate the content of NDF, CP, GE and fat of corn being similar to the reference methods. Stage 2: a digestibility trial was carried out to determine the nutritional value of different corn cultivar. Forty-four crossbred barrows were used, distributed in a randomized blocks design with ten treatments plus the reference diet, and four replicates per treatment. The corn cultivars replaced 25% of the reference diet. Linear regression models of first degree of the estimated values of ME regarding the observed ME values were adjusted. The existence of linear relation was evaluated by detecting the significance to a posteriori estimates of the straight line parameters. The levels of DM, MM, CP, EE, NDF, ADF and GE for each corn cultivars was determined following laboratory reference methods, wich ranged from 86.57 to 89.71; 1.00 to 1.52; 8.28 to 10.71; 3.74 to 4.10; 11.08 to 13.83; 3.47 to 4.82; 4,390 to 4,478 respectively, and using the NIRS technology ranged from 87.69 to 91.07; 1.21 to 1.30; 9.65 to 10.96; 3.56 to 4.35; 11.69 to 12.29; 3.50 to 3.79 and 4,473 to 4,518 respectively. The values of digestible energy (DE) and metabolizable energy (ME) ranged from 3,400 to 3,752 and 3,244 to 3,611kcal/kg, respectively, and the digestibility and metabolizability coefficients of gross energy ranged from 85.68 to 95.66 and 83.00 to 92.07%. Eleven prediction equations were used to estimate the ME values, these equations had been also inserted into the NIRS to predict the energetic values of the corn by using the Near Infrared spectroscopy. The prediction equations $ME_1 = 4334 - 8.1MM + 4.1EE - 3.7NDF$; $ME_2 = 4194 + -9.2MM + 1.0CP + 4.1EE - 3.5NDF$; $ME_7 = 344.272 + 0.90886GE + 57.9377EE - 86.9320CP$ and $ME_8 = 16.13 - 9.5NDF + 16EE + 23CP \times NDF - 138MM \times NDF$ were the most adequate to predict the metabolizable energy values of corn using NIRS.

Keywords: Chemical composition, corn, metabolizable energy, NIRS, pigs.

I – INTRODUÇÃO

A Suinocultura está entre as atividades mais tradicionais e importantes para o agronegócio brasileiro, pois no ano de 2014 o Brasil foi o quarto maior produtor mundial de carne suína (ABPA, 2015). No terceiro trimestre de 2015, o abate nacional de suínos foi de 10.18 milhões de cabeças, um recorde para o setor, desde 1997, e o acumulado de carcaça chegou a 896.38 mil toneladas, um aumento de 7,5% em relação ao mesmo período de 2014 (IBGE, 2015).

A nutrição representa o maior custo para a produção de suínos. Os gastos com alimentação em 2015 variaram entre 68,21% e 78,20% do custo total de produção dependendo do Estado produtor (Central de Inteligência de Aves e Suínos da Embrapa – CIAS, 2015). Os gastos com alimentação foram principalmente influenciados pela alta do dólar, já que as dietas utilizadas são compostas principalmente por milho e farelo de soja, que têm seu preço indexado à moeda estrangeira.

O milho é considerado a principal fonte energética das dietas fornecidas aos suínos, e apresentou um aumento de 24% no preço/tonelada, no período de janeiro a novembro de 2015, e o farelo de soja utilizado como fonte proteica subiu 31% (Zani, 2015).

Desta forma, um desafio é produzir rações que atendam às exigências nutricionais dos animais e que sejam economicamente viáveis e, para tanto, é fundamental o conhecimento da composição química e energética dos ingredientes utilizados nas dietas. No caso do milho, diversos fatores podem influenciar, e até mesmo alterar o seu valor nutricional, e dentre eles estão a fertilidade do solo, a variedade genética dos cultivares, as condições de plantio, fatores antinutricionais, armazenamento e processamento dos grãos (Henz et al., 2013; Li et al., 2014).

A composição química do milho e demais ingredientes usados na formulação das dietas é usualmente determinada por meio de análises físico-químicas, realizadas em laboratório e que permitem quantificar a porcentagem de cada nutriente que os compõe. Por outro lado, os valores de energia metabolizável podem ser determinados por meio de métodos diretos ou indiretos.

Os métodos diretos envolvem a realização de ensaios de metabolismo, o que demanda tempo, infraestrutura e disponibilidade de animais, podendo inviabilizar sua utilização por parte das indústrias, mas apresentam resultados confiáveis. Os métodos indiretos usam modelos matemáticos, como as equações de predição, que podem valer-

se dos valores de composição química dos alimentos para predizer seu valor energético, de forma rápida e econômica, entretanto exigem que as análises de laboratório sejam realizadas com grande precisão e acurácia, para que possam ser utilizadas de forma confiável (Pelizzeri et al., 2013).

Como qualquer outro método, as análises físico-químicas em laboratório apresentam limitações, tal como o custo dos reagentes químicos, o tempo necessário para realizar as análises, a dificuldade em se realizar o descarte adequado dos resíduos químicos gerados e a exposição dos funcionários aos reagentes químicos. Todos esses fatores dificultam a atualização do banco de dados da matriz nutricional dos ingredientes.

Desta forma, tem-se buscado métodos alternativos que permitam determinar a composição química e energética do milho, e de tantos outros alimentos, de maneira rápida, eficiente e economicamente viável e umas delas é a tecnologia NIRS (*Near Infrared Reflectance Spectroscopy*), baseada na espectrofotometria no infravermelho próximo, e que permite estimar variáveis de composição química e outras diretamente relacionadas à qualidade nutricional dos alimentos, com agilidade, boa acurácia e baixo custo (Paulino, 2010).

O NIRS é uma ferramenta de análise não destrutiva e que dispensa o uso de reagentes químicos, mas seu sucesso depende de uma boa seleção das amostras que serão utilizadas para compor a curva de calibração do equipamento. Outros fatores relevantes são a confiabilidade dos resultados das análises bromatológicas, a padronização da leitura espectral, os tratamentos matemáticos escolhidos para cada espectro e a determinação e validação das equações geradas (Shenk et al., 2007).

Além disso, as equações de predição dos valores energéticos do milho podem ser utilizadas associadas aos resultados de composição química preditos pelo NIRS. Esta técnica já vem sendo utilizada por algumas indústrias, no entanto, deve-se proceder com a validação dos valores energéticos para proporcionar uma formulação mais precisa.

Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver curvas de calibração para determinar a composição química e energética de cultivares de milho e validar equações para estimar os valores de energia metabolizável do milho para suínos com o uso da espectroscopia de refletância no infravermelho próximo - NIRS.

REVISÃO DE LITERATURA

1. Características agronômicas e composição química do milho

O grão do milho (*Zea mays L.*) pode ser dividido em três partes principais. O endosperma (83%) é constituído principalmente por amido (88%) e proteínas de reserva (8%) do tipo prolaminas, conhecidas como zeínas. Na camada aleurona do endosperma estão os carotenoides (Zeaxantina, luteína, betacriptoxantina, alfa e beta carotenos), responsáveis pela coloração dos grãos de milho. O gérmen (11%) apresenta grande parte dos lipídeos (óleos e vitamina E, 83%), minerais (78%), açúcares (70%) e proteínas (26%) do grão de milho. O pericarpo (5%) é responsável por proteger as demais estruturas do grão de milho do excesso de umidade e do ataque de insetos e microrganismos (Paes, 2006).

O milho é caracterizado como um alimento energético (3.940 kcal de EB/Kg), rico em amido (62,66%) e pobre em fibra (1,73%), sendo altamente palatável. Contém cerca de 8% de proteína bruta e 3,65% de extrato etéreo (Rostagno et al., 2011). Estes valores servem como referência para a formulação de rações, entretanto, é comum observar variações entre os valores tabelados e os resultados obtidos em análises laboratoriais.

São muitos os fatores que podem influenciar a composição química e nutricional do milho e, entre eles, encontram-se a fertilidade do solo, a variedade genética dos cultivares, as condições de plantio, fatores antinutricionais, armazenamento e processamento dos grãos (Henz et al., 2013; Li et al., 2014). A adubação nitrogenada também pode alterar o conteúdo de proteína bruta, assim como o regime de chuvas ou o sistema de irrigação podem influenciar o teor de umidade dos grãos de milho (Castilha et al., 2011; Eyng et al., 2009).

Avaliando a composição química, a vitreosidade e digestibilidade de diferentes híbridos de milho para suínos, Cantarelli et al. (2007) encontraram valores de proteína bruta (PB) variando de 7,69% a 9,92% e os valores de extrato etéreo (EE) estavam entre 3,89% e 5,57%. Já Kil et al. (2014) obtiveram valores de PB entre 8,06% e 10,52% e um teor de EE que variou de 2,93% a 4,19% quando avaliaram a digestibilidade da proteína bruta e dos aminoácidos de milhos de diferentes origens para suínos, evidenciando a variação na composição química do milho.

2. Utilização da energia química dos alimentos pelos suínos

No Brasil, os pesquisadores e nutricionistas normalmente trabalham com os valores de EM dos ingredientes para formular rações para suínos. Os nutrientes das dietas têm valores médios de EB em torno de 3,72 Kcal/g para glicose, 4,23 Kcal/g para o amido, 9,32 Kcal/g para lipídios (oleaginosas) e 4,42 Kcal/g para o grão de milho (McDonald et al., 2010).

Os carboidratos constituem a principal fonte de energia para os processos metabólicos dos animais não-ruminantes, sendo o amido a principal forma de armazenamento de glicose nos vegetais superiores. Assim, a glicose é o principal combustível metabólico em situações de nutrição adequada.

A eficiência dos suínos em utilizar a EM para manutenção e ganho de gordura chega a 80%, para o ganho de peso durante o crescimento. A eficiência na utilização da EM é de 75%, para a produção de leite é de 70% e 60% para deposição de proteína (Noblet et al., 1990; Noblet et al., 1993 e Noblet et al., 1994). A energia da dieta, quando absorvida pelos suínos é prioritariamente direcionada ao atendimento das exigências de manutenção e, posteriormente, o excedente é retido como proteína ou gordura corporal (Lizardo et al., 2002).

Diversos fatores podem influenciar a digestibilidade/metabolizabilidade dos ingredientes das rações, como a composição química de cada ingrediente e da ração como um todo (efeitos associativos); fatores antinutricionais como os taninos e saponinas, que podem complexar com proteínas e aminoácidos levando à redução da digestibilidade; fatores inerentes ao próprio animal; a quantidade de alimento fornecido, que pode alterar a taxa de passagem e reduzir o tempo de ação das enzimas (McDonald et al., 2010).

A inclusão de fibra nas dietas também pode resultar na redução da digestibilidade da proteína e de aminoácidos, por estimular a produção de proteína de origem bacteriana, pela adsorção de aminoácidos e peptídeos para a matriz da fibra e pelo aumento da secreção da proteína endógena. Essa inclusão pode resultar ainda em uma maior descamação da mucosa intestinal e aumento na produção de muco, elevando a perda de aminoácidos endógenos (Castro Junior, 2005; Pozza et al., 2003)

As fibras insolúveis também ligam-se aos sais biliares e reduzem a absorção das gorduras. Em relação à absorção de minerais, as fibras podem influenciar a retenção de minerais como o Ca^{+2} , Mg^{+2} e Zn^{+2} , e o principal responsável é a lignina, juntamente com os fitatos (Urriola, 2013).

3. Determinação dos valores de energia digestível (ED) e metabolizável (EM)

A energia pode ser definida como a capacidade de realizar trabalho, e nos animais a “capacidade de trabalho” pode ser relacionada com sua capacidade de produção de ovos, leite, ou ainda a deposição de proteína (carne). Assim, no organismo animal podem ocorrer, simultaneamente, processos catabólicos e anabólicos que envolvem a liberação ou retenção de energia. A única fonte para as células realizarem seu “trabalho” é a energia química dos alimentos.

A energia liberada da oxidação dos alimentos, e a oriunda do metabolismo energético na forma de calor, são expressas em calorias ou joules. Uma caloria é definida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama de água de 14,5 a 15,5 °C, e um joule equivale a 0,239 cal. Portanto, uma caloria corresponde a 4,18 joules (Sakomura e Rostagno, 2007).

A energia dos alimentos pode ser expressa como energia bruta (EB), energia digestível (ED), energia metabolizável (EM) e energia líquida (EL). A energia bruta é produzida pela oxidação total da matéria orgânica dos alimentos; assim a quantidade de EB de um ingrediente depende da percentagem de carbono, hidrogênio e oxigênio que os compõe (Kil et al., 2013).

A energia digestível representa a energia que é absorvida após o processo de digestão dos alimentos pelos animais, sendo determinada pela diferença entre a EB do alimento consumido e a energia bruta das fezes (Figura 1). A energia metabolizável (EM) é obtida pela diferença entre a EB do alimento e a EB eliminada nas excretas (fezes e urina) e dos gases oriundos da digestão (valores insignificantes), não sendo considerados nos cálculos da EM (Sakomura e Rostagno, 2007).

Os valores de energia líquida são obtidos pela diferença entre os valores de EM e a energia perdida como incremento calórico (IC). O incremento calórico refere-se a um conjunto de perdas energéticas que ocorrem durante o metabolismo dos nutrientes e pode ser relacionado a fatores como o nitrogênio urinário, a matéria orgânica fecal, a retenção positiva de nitrogênio, a retenção positiva de lipídeos derivada de lipídeos da dieta e a retenção positiva de lipídeos derivada de ingredientes não gordurosos, sendo todos estes de difícil determinação (Fernandes e Toro-Velasquez, 2014). Entretanto, os valores de EL representam a melhor estimativa do valor energético das dietas, pois considera as diferenças na utilização metabólica da energia metabolizável entre os nutrientes (Noblet, 2007).

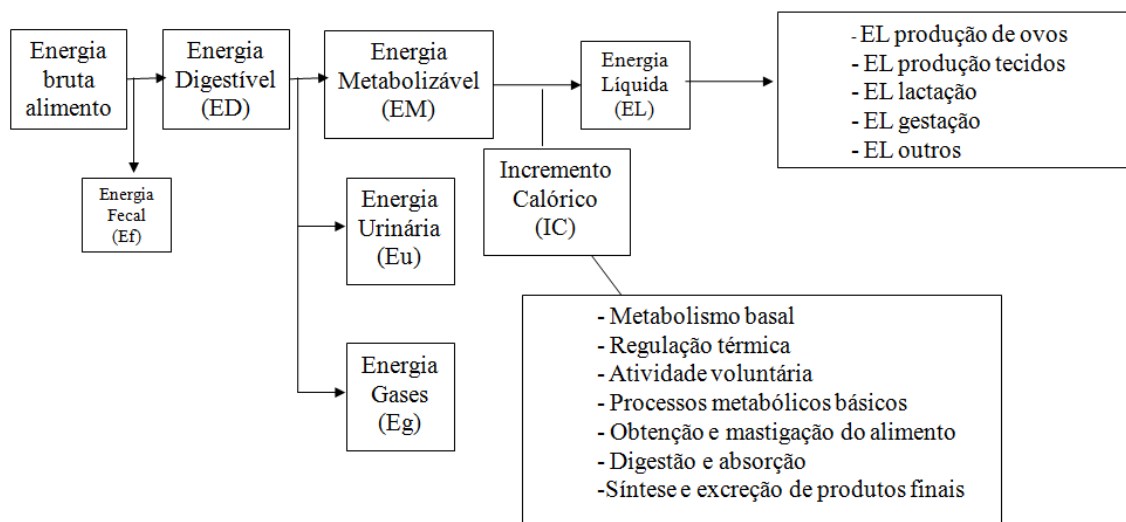


Figura 1. Fluxo de energia no animal (Adaptado de De Lange e Birkett (2005); Fernandes e Toro-Velasquez (2014)).

Os valores de energia digestível e metabolizável podem ser determinados por meio de ensaios de metabolismo, em que os suínos são alojados em gaiolas metabólicas semelhantes às descritas por Pekas (1968), e preferencialmente utilizam-se os machos, pela facilidade em coletar as fezes e a urina separadamente.

Nos ensaios metabólicos, geralmente se utilizam quatro animais por tratamento, isso porque animais da mesma espécie, idade e sexo diferem minimamente quanto aos processos digestivos e isso aumenta a confiabilidade dos resultados e as chances de detectar erros experimentais (McDonald et al., 2010).

De maneira geral, a condução de ensaios metabólicos demandam tempo, infraestrutura e disponibilidade de animais, fatores estes que podem inviabilizar sua utilização por parte das indústrias (Pelizzeri et al., 2013).

4. Uso de equações de predição na formulação de rações para suínos

Considerando que a variação existente na composição química dos ingredientes pode influenciar os valores de EM, e que existem diferenças na eficiência de utilização da EM, a determinação do valor energético dos alimentos é fundamental para atualizar as tabelas de composição de alimentos e o banco de dados da matriz nutricional de ingredientes nas fábricas de ração.

As equações de predição representam um método indireto de determinação do valor energético dos alimentos, que utiliza modelos matemáticos e a composição química obtida em laboratório para estimar valores de ED, EM e até mesmo EL,

dependendo do modelo de predição a ser utilizado (Pelizzeri et al., 2013; Castilho et al., 2015).

O uso de equações de predição exige que as análises laboratoriais sejam realizadas com cuidado, para evitar que os valores energéticos dos ingredientes sejam sub ou superestimados. Além disso, equações com até quatro variáveis de composição química demandam menos tempo e menos reagentes, permitindo a determinação com rapidez e economia (Pozza et al., 2008).

Os valores de ED e EM preditos com o uso de equações podem ser influenciados pelas variáveis independentes usadas como regressoras em cada modelo matemático. Os melhores preditores para os valores da EM parecem ser a PB, EE, FDN e MM, conforme relatado por Noblet e Perez (1993). Os autores ainda sugerem a existência de interações entre os nutrientes da dieta, como fibra e proteína bruta, fibra e gordura, matéria mineral e gordura, matéria mineral e proteína, entre outros.

De maneira geral, os teores de EE tem efeito positivo sobre os valores de ED e EM o que pode estar relacionado à capacidade dos lipídeos de melhorar a digestibilidade dos demais nutrientes (Pozza et al., 2010). Por outro lado, os teores de MM e fibra apresentam efeito negativo, sendo que a matéria mineral atua como diluente da energia bruta, reduzindo o conteúdo de matéria orgânica dos alimentos, e também pode promover a redução da digestibilidade de alguns compostos, como gorduras, associada à formação de sabões com os minerais da dieta (Noblet e Perez, 1993).

O efeito negativo da fibra pode estar associado à menor digestibilidade da energia, pois a fibra é menos digestível que outros nutrientes (Castilho et al., 2011; Pozza et al., 2008; Pozza et al., 2010).

Em relação aos teores de PB, Noblet e Perez (1993) demonstraram que os valores de EM podem ser preditos a partir dos teores de PB e ED com boa acurácia, utilizando equações (coeficiente de determinação) como $EM = 1,000ED - 0,68PB$ ($R^2 = 0,99$) e $EM = 0,997ED - 0,68PB + 0,23EE$ ($R^2 = 0,99$), e a PB não teria efeitos significativos em modelos que considerem a energia bruta (EB). Entretanto os teores de PB podem ter efeito negativo sobre a energia metabolizável, nos casos em que a proteína da dieta está em excesso ou é de má qualidade, pois os aminoácidos que não são utilizados para a síntese proteica são catabolizados, aumentando as perdas energéticas via urina (NRC, 1998). Tal efeito foi verificado por Pozza et al. (2008) ao desenvolverem equações de predição para estimar os valores energéticos de farinha de carne e ossos para suínos.

Ao realizarem um estudo para prever os valores de energia digestível e metabolizável do milho, com o uso de equações de predição a partir de 100 amostras de diferentes regiões da China, Li et al. (2014) observaram que equações em que as regressoras eram apenas características de composição química, como a PB, EE, FDN e amido, apresentaram uma boa acurácia em prever os valores de EM, entretanto ao considerar a ED como variável regressora, os coeficientes de determinação (R^2) dos modelos foram superiores, conforme segue: $EM = 4289,74 + 20,02 PB + 22,47 EE - 18,40 FDN - 245,20 MM$ ($R^2 = 0,49$); $EM = -213,69 + 1,02 ED$ ($R^2 = 0,79$); $ME = 362,67 + 0,95 ED - 193,59 MM$ ($R^2 = 0,85$); $EM = 671,58 + 0,89 ED - 5,57 FDN - 191,39 MM$ ($R^2 = 0,87$).

Com o objetivo de validar 41 modelos de predição dos valores de EM do milho para suínos, utilizando um conjunto de dados independentes obtidos na literatura brasileira, Pelizzeri et al. (2013) verificaram que apenas 9 dos 41 modelos estudados eram capazes de prever os valores de energia metabolizável do milho de maneira satisfatória.

O baixo número de equações capazes de prever os valores de EM foi justificado pela dificuldade em relacionar composição química e energia quando as equações de predição são testadas em dados independentes pois, de maneira geral, as equações apresentam um bom ajuste para o banco de dados em que foram geradas, (Oliveira e Warpechowski, 2009; Pelizzeri et al., 2013), podendo estar associado à variabilidade entre os resultados de composição obtidos entre diferentes laboratórios, ainda que sejam adotadas as mesmas metodologias de análise (Cromwell et al., 1999; Pelizzeri et al., 2013).

Depois de considerar fatores como o número de variáveis regressoras, valores de significância (p -value) e significância do intercepto das equações, Pelizzeri et al. (2013), concluíram que as equações $EM = 1,099 + 0,740EB - 5,5MM - 3,7FDN$; $EM = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138 MM \times FDN$ e $EM = 5,42 - 17,2FDN - 19,4MM + 0,709EB$ foram as mais adequadas para estimar os valores de EM do milho e podem ser utilizadas como ferramenta para formulação de rações para suínos.

5. Conceitos sobre a espectroscopia de refletância no infravermelho próximo – NIRS

A descoberta da radiação no infravermelho próximo NIR (do inglês *Near-Infrared*) é de responsabilidade do astrônomo e compositor Sir Frederick William Herschel, e data do ano de 1800 (*Instituto Vasco de Investigación y Desarrollo Tecnológico - NEIKER, 2005; Hindle, 2007*).

Dentro do espectro eletromagnético a radiação infravermelha compreende a faixa entre 800 e 10^5 nm. Nesta região se encontram o infravermelho próximo (NIR), o infravermelho médio (MIR) e o distante (FIR). O NIR ocupa a faixa entre 800 e 2500 nm, situada entre a luz visível e o infravermelho médio, e é denominada proximal, justamente por ser a mais próxima da luz visível (NEIKER, 2005).

De acordo com Shenk et al. (2007), os primeiros relatos encontrados em literatura sobre o uso da tecnologia NIRS foram descritos por volta de 1939. Desde então, inúmeros trabalhos foram realizados na tentativa de demonstrar a aplicabilidade e a precisão dos equipamentos NIRS. Nos anos 80 e 90 a técnica de espectroscopia NIRS atingiu seu auge, graças aos avanços tecnológicos da época e à expansão de seu uso (Garrido, 1996).

O espectrofotômetro de refletância no infravermelho próximo (NIRS) é constituído de uma câmara de leitura ótica e de um software para tratamentos matemáticos, que gera equações para estimar os valores de cada componente dos produtos avaliados, permitindo a identificação, qualificação e quantificação de compostos orgânicos nos alimentos (Campestrini, 2005).

Ao interagir com a amostra, a radiação infravermelha emitida pela luz monocromática pode ser absorvida, transmitida ou ainda refletida. A intensidade de absorção na região NIR depende da anarmonicidade das ligações, e por este motivo os grupos funcionais com maior diferença de peso atômico, ou seja, mais anarmônicos, são mais absorventes na região NIRS, como é o caso das ligações entre C-H, N-H e O-H (NEIKER, 2005).

Os valores de absorbância obtidos nos diferentes comprimentos de onda da região NIR geram uma curva denominada espectro NIR, que é o resultado dos diferentes sobretons, bandas de combinação e da absorção da radiação pelos grupos funcionais que compõem a amostra.

No procedimento de calibração, quando a informação espectral coletada ou mensurada é regredida em função de valores conhecidos, uma série de coeficientes de

regressão podem ser determinados. Assim, quando a informação espectral é coletada de amostras desconhecidas, a mesma é multiplicada pelos coeficientes de regressão armazenados, e o resultado analítico das amostras é então calculado (Shenk et al., 2007). Basicamente, a análise é feita correlacionando as informações espectrais aos dados de referência das amostras obtidas por metodologias convencionais.

Entre as aplicações mais usuais da tecnologia NIRS (*Near-Infrared Reflectance Spectroscopy*), para a indústria de rações, estão a determinação dos compostos orgânicos (fibra, aminoácidos, amido, fibra, proteína e extrato etéreo) em amostras de forragem e alimentos; a identificação de matérias primas e o cálculo da porcentagem de ingredientes em rações, além de permitir a detecção de rações adulteradas, assim como a rastreabilidade de produtos (NEIKER, 2005).

5.1. Aspectos importantes para o desenvolvimento da curva de calibração

Para que o NIRS possa ser utilizado como ferramenta de análise é preciso criar curvas de calibração para o produto e/ou parâmetros a serem analisados. Os modelos de calibração gerados relacionam a concentração de nutrientes da amostra a seu espectro NIR. Desta forma, é importante que o conjunto de calibração tenha amostras com ampla variedade na concentração dos nutrientes e distribuídas uniformemente (Workman Jr., 2007).

De acordo com Workman Jr. (2007), a seleção aleatória das amostras do conjunto de calibração pode levar a modelos matemáticos adequados para amostras de concentração média. Por outro lado, as poucas amostras com altos ou baixos níveis de concentração influenciam fortemente a inclinação e o intercepto do modelo. Desta forma, uma distribuição uniforme das amostras de calibração permite ao modelo minimizar os resíduos das amostras centrais ou extremas, igualmente.

Para uma boa calibração, é preciso considerar também a estrutura/formação dos nutrientes das amostras, que podem levar a alterações nos espectros, como ampliação das bandas e o deslocamento dos picos de absorção. Os teores de umidade em amostras sólidas ou em pó, por exemplo, influenciam a posição e a amplitude das bandas de absorção, já que a presença ou não de água influencia a quantidade de pontes de hidrogênio presentes na amostra (Workman Jr., 2007).

Outras fontes de erro, durante o desenvolvimento da calibração, estão relacionadas ao preparo das amostras, à diferenças de temperatura das amostras padrão ou do equipamento durante a coleta de dados, às amostras com diferentes tamanhos de

partícula e ainda ao fato de que muitas vezes os métodos de referência não mensuram os mesmos componentes que a espectroscopia. Esse é o caso das proteínas, em que o método convencional (análise térmica ou Kjeldahl) mede o total de nitrogênio reduzido e o espectro NIR inclui informação sobre as ligações peptídicas e não sobre o nitrogênio reduzido (Workman Jr., 2007). Assim sendo, a variabilidade do conjunto de amostras utilizadas para gerar os modelos de calibração determina sua robustez e a acurácia.

5.2. Fontes de erro relacionadas à amostragem

Existem ao menos quatro fontes de erro associadas às amostras: a fonte/origem das amostras, o método de amostragem adotado, fatores relacionados à própria amostra (identificação, presença de materiais estranhos, tamanho e forma de partículas, a armazenagem e o tamanho das amostras) e a preparação das amostras para as análises.

O preparo das amostras é considerado um dos fatores principais para o sucesso das análises NIRS, isso porque a presença de materiais estranhos, a moagem e a homogeneização das amostras podem influenciar a eficiência da amostragem (Williams, 2007).

5.3. Espectro NIR: Pré-tratamento espectral

Uma banda de absorção NIR é formada quando a radiação NIR, a determinada frequência, vibra à mesma frequência de uma ligação molecular na amostra. O pico de absorção é definido como local de maior absorção dentro da banda. Geralmente, os dados NIR (pontos) são coletados na forma de log da reflectância inversa ($\log(1/R)$). Os espectros resultantes contêm apenas alguns picos de absorção definidos (Shenk et al., 2007).

Segundo Shenk et al. (2007), o espectro padrão de um produto agrícola contém de 7 a 10 picos, cada um composto por inúmeras bandas individuais e que não podem ser decifrados na forma ($\log(1/R)$).

Os espectros de produtos agrícolas passam por uma série de pré-tratamentos matemáticos para eliminar/minimizar as informações não desejadas, relacionadas à amostra, ao processo de coleta do espectro ou ao próprio equipamento. Assim, as informações não desejadas são minimizadas e a intensidade da informação de interesse é ampliada. Um dos tratamentos matemáticos utilizados pode ser expresso da seguinte forma: D , G , S_1 e S_2 , onde D representa a ordem da derivada (primeira, segunda, terceira, quarta), G refere-se à distância entre os pontos usados para a coleta dos

espectros, S_1 e S_2 representam o número de pontos de dados usados para suavizar os dados (espectro) (Shenk et al. 2007).

Outro aspecto que influencia a qualidade dos espectros é a dispersão da radiação incidente sobre a amostra, conhecida como *efeito scatter* (dispersão). As correções de dispersão servem para eliminar ou minimizar os efeitos não lineares da dispersão da luz, devido às diferenças no tamanho das partículas entre as amostras (WinISI, 2005). Podem ser adotados diversos tipos de tratamento de dispersão, onde os mais utilizados são o *multiplicative scatter correction* (MSC), o *standard normal variate* (SNV) e o *de-trending* (DT).

O tratamento MSC elimina a refletância especular e os erros de dispersão, a fim de linearizar os dados espectrais e diminuir a variância do ruído (Geladi et al., 1985). O tratamento de dispersão SNV remove a variação na inclinação dos espectros causada pela dispersão e pela variação no tamanho das partículas. Por outro lado, o tratamento de dispersão por *de-trending* retira os efeitos de *offset* na linha base do espectro e na inclinação ou curvatura dos espectros normalmente causados pela dispersão (Barnes et al., 1989).

5.4. Modelos de regressão

Depois de realizar o pré-tratamento dos dados, o passo seguinte é correlacionar o a informação espectral aos dados de referência, dando origem ao modelo de predição. Os métodos de regressão mais comuns para análises de parâmetros quantitativos são a regressão linear múltipla (MLR), a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) (Pérez-Marín et al., 2007), podendo ser adotada a regressão por quadrados mínimos parciais modificados (MPLS) (Pérez Marín et al., 2008; Soldado et al., 2011).

Na MLR, a regressão é feita com base em todas as variáveis espectrais e valores analíticos disponíveis, sem simplificação de variáveis. Os comprimentos de onda selecionados são os de maior correlação entre o valor de absorvância e a composição química de referência (Pérez-Marín et al., 2007).

A regressão por componentes principais (PCR) decompõe a matriz de dados espectrais, gerando novas variáveis ortogonais não correlacionadas (PCs) e a partir das novas variáveis gera uma regressão linear junto com a matriz de dados que contém a informação de referência (Pérez-Marín et al., 2007).

O modelo de regressão por PLS difere do PCR por calcular as novas variáveis ortogonais, considerando tanto a matriz de dados espectrais quanto a matriz dos dados de referência (Pérez-Marín et al., 2007; Soldado et al., 2011).

O MPLS é mais estável e preciso do que o algoritmo PLS padrão para aplicações agrícolas (Pérez-Marín et al., 2009). Ao desenvolver equações MPLS, a validação cruzada é recomendada a fim de selecionar o número ideal de fatores e evitar *overfitting* (Shenk e Westerhaus, 1991).

5.5. Escolha do melhor modelo

Uma curva de calibração global é desenhada para analisar adequadamente todas as amostras de determinado produto, ou seja, pode ter a capacidade de ser usada para 90 a 95% das amostras de um produto (Pérez-Marín et al., 2007; Shenk et al., 2007).

Para a seleção das amostras da curva de calibração global é importante observar o *standardized H static*, também conhecido como distância de *Mahalanobis*, que mostra o quão diferente uma amostra é da média das amostras do conjunto de calibração. Um bom limite para o *H* na calibração global (GH) é 3,0 (Shenk et al., 2007; Soldado et al., 2011).

Outro valor importante é o *Neighborhood H* (NH), usado para controlar a distância (proximidade) entre as amostras do conjunto de calibração. Assim, ele está relacionado à distância entre amostras vizinhas e pode ser usado para eliminar espectros muito similares (Shenk et al., 2007; Soldado et al., 2011). Um bom limite para o NH é de 0,60, quando a leitura dos dados é feita no espectro de 1.100 a 2.498 nm e de 0,20 para a região entre 850 a 1.050 nm (Shenk et al., 2007).

Para a escolha da equação a ser usada, critérios como o erro padrão da calibração (SEC) e o coeficiente de determinação (R^2) devem ser observados para cada equação e constituinte avaliados.

O valor de R^2 permite determinar quanto da variação do conjunto de dados está adequadamente modelado pela equação de calibração, num total de 1,0. Desta forma, deseja-se que o valor de R^2 seja o mais próximo de 1,0 para a calibração (Workman Jr., 2007). O tratamento matemático deve ter o menor erro padrão de calibração (SEC) e poucos comprimentos de onda para prevenir sobreposições (Shenk et al., 2007).

O desvio residual da predição (RPD) pode ser usado para avaliar o desempenho do modelo utilizado. Para o conjunto de calibração é calculado como SD/SEC_V , onde *SD* refere-se ao erro padrão do conjunto de amostras de referência e o *SEC_V* é o erro

padrão da validação cruzada (Pérez Marín et al., 2008), sendo útil, principalmente, quando diferentes modelos são avaliados (Arzani et al., 2012; Lomborg et al., 2009). Outro parâmetro a ser observado é a diferença entre a média dos conjuntos de dados (referência e NIRS), conhecida como BIAS (Shenk et al., 2007).

6. Principais vantagens e desvantagens da tecnologia NIRS

Uma das principais vantagens da tecnologia NIRS é a necessidade de pouco preparo das amostras (secagem e moagem, se desejado) (Agelet et al., 2012). Os erros de predição geralmente são semelhantes para amostras moídas e não moídas, diferindo apenas quanto ao tamanho da cápsula/compartimento de leitura necessário para a análise, entretanto, é preciso assegurar certa padronização entre todas as leituras (Pérez-Marín et al., 2004).

A velocidade de resposta, o baixo custo das análises e o fato de ser uma ferramenta de análise não destrutiva, e que dispensa o uso de reagentes químicos, são outros pontos a favor do uso da tecnologia NIRS (Agelet et al., 2012; Hervera et al., 2012). Além disso, é possível realizar as análises de mais de um componente ao mesmo tempo e não apenas de forma separada, como nas análises de rotina, que seguem uma técnica para cada um dos parâmetros de interesse.

A velocidade de resposta do equipamento traz ganhos à indústria de rações que pode optar por receber ou não um carregamento vindo de um novo fornecedor, ou então acompanhar a qualidade de seus produtos em tempo real, desde que os equipamentos NIRS estejam instalados ao longo da linha de produção (Garrido, 1996; Graham et al., 2012; Pérez Marín et al., 2008).

A tecnologia NIRS também tem pontos positivos no que diz respeito a questões ambientais, pois dispensa o uso de reagentes químicos para realizar as análises e não gerar resíduos (Pérez Marín et al., 2008).

Como em qualquer outro método de análise existem algumas desvantagens, as mais apontadas são a complexidade dos espectros de absorção, exigindo um conhecimento mínimo dos modelos quimiométricos usados para poder interpretá-los; a necessidade de se trabalhar com grandes conjuntos de amostras, para obter melhores curvas, em função da maior variabilidade dos dados; os dados de referência devem ser obtidos com muito critério e fidelidade, já que seus valores serão correlacionados aos

espectros. Outro fator considerado negativo é a dificuldade em se usar uma mesma calibração em outros equipamentos (Shenk et al., 2007).

7. Espectroscopia NIRS para prever a composição química e energética de alimentos

A tecnologia NIRS pode ser utilizada como ferramenta de análise em diversos produtos e com diferentes propósitos. No setor agrário, tem sido utilizada na determinação da composição química, na verificação da autenticidade/adulteração de ingredientes e rações (Graham et al., 2012; Pérez Marín et al., 2008; Soldado et al., 2011) e na rastreabilidade de produtos (Pérez-Marín et al., 2009).

Egesel e Kahrıman (2012) avaliaram diferentes tratamentos matemáticos ao desenvolver curvas de calibração NIRS para prever o conteúdo de proteína bruta, extrato etéreo, matéria mineral e carboidratos do grão de milho. Para a calibração feita para a proteína, os autores obtiveram uma alta correlação ($r=0,99$) entre as estimativas do NIRS e os resultados das análises de referência para ambos os modelos (PLS e MLR). Entretanto, ambos os modelos apresentaram baixa capacidade de predição para o conteúdo de extrato etéreo e carboidrato.

Com o objetivo de avaliar o uso do NIRS para prever o conteúdo de nitrogênio e fibra em detergente ácido, em amostras de forragem, Arzani et. al (2015) obtiveram altos coeficientes de determinação no conjunto de calibração, $R^2 = 0,90$ e $R^2 = 0,94$, respectivamente, com erro padrão da validação cruzada (SECV) de 0,30 e 1,85 para o conteúdo de nitrogênio e fibra detergente ácido (FDA), respectivamente. Os coeficientes de determinação do conjunto de validação reduziram (0,89 para o N e 0,82 para a FDA), com erro padrão de predição de 0,30 e 3,10 para o N e a FDA, respectivamente. Os autores concluíram que a calibração para o FDA pode ser usada como uma ferramenta para seleção de amostras, podendo ser útil em análises de rotina.

Ao trabalhar com curvas de calibração NIRS para predição do conteúdo de PB, EE, açúcar solúvel, lisina e triptofano em grão de milho, Tallada et al. (2009) concluíram que os modelos de calibração para o conteúdo relativo, com pré-tratamentos de espectro MSC ou SNV, foram mais adequados para PB e massa do grão, dentre todos os parâmetros estudados.

Além disso, o NIRS vem sendo utilizado para prever a digestibilidade e o conteúdo de energia de dietas comerciais para cães (Hervera et al. 2012), onde as

predições feitas pelo NIRS foram comparadas com as predições feitas por meio das equações de predição propostas no NRC (2006). Os R^2 CrV obtidos foram de 0,93; 0,82 e 0,92 e os SECrV foram de 0,30; 2,10; 0,53 para EB (MJ/kg), digestibilidade da EB (%) e ED (MJ/Kg), respectivamente. Tanto a curva ajustada no NIRS quanto a equação de predição proposta no NRC (2006) explicaram mais de 80% da variação encontrada para o conteúdo de EB das dietas comerciais avaliadas, com a tecnologia NIRS proporcionando um maior R^2 (0,88) e um menor coeficiente de variação CV (1,89%), em comparação ao R^2 (0,81) e o CV (2,52%) obtidos pelas equações propostas no NRC (2006).

Hervera et al. (2012) observaram que as estimativas feitas por meio da tecnologia NIRS resultaram em maiores R^2 (0,79) e CV (2,56%) em relação aos resultados obtidos por meio da equação de predição ($R^2 = 0,63$ e $CV = 1,02$ %) e que a diferença entre a DEB obtida *in vivo* e os valores preditos foram superiores a 5%, em 27% das amostras, ao utilizar as equações de predição, e em apenas 7% das amostras ao utilizar a tecnologia NIRS.

Em relação à ED, os autores também observaram que os coeficientes de determinação obtidos para o NIRS e para a equação de predição foram de 0,85 e 0,80, e os CV foram de 4,04% e 2,98%, respectivamente. Em 14% dos valores de ED preditos pelo NIRS, e em 21% dos valores de ED preditos e pela equação de predição, a diferença em relação aos valores obtidos *in vivo* foi maior que 5%. Levando a conclusão de que a tecnologia NIRS é uma ferramenta rápida e pode ao menos, ser tão acurada quanto as equações de predição para EB, DEB e ED propostas no NRC (2006), e utilizadas pelas indústrias de ração para cães, desde que seja feita uma boa calibração do equipamento.

Desta forma, a espectroscopia no infravermelho próximo pode ser utilizada em conjunto com as equações de predição, pois ao serem inseridas no equipamento as equações permitem prever os valores energéticos dos alimentos com base nos resultados de composição química preditos no NIRS. Essa prática já é adotada por algumas indústrias e tem como principal vantagem a rapidez de resposta do equipamento. Entretanto, é preciso realizar a validação dos valores energéticos preditos para que os resultados obtidos de fato proporcionem formulações mais precisas.

Além disso, é necessário que seja realizada a validação do valor energético predito pelo NIRS, e não somente o valor energético predito pela(s) equação(ões) de predição inserida(s) no equipamento, uma vez que o valor predito pelo NIRS acumula

os erros de predição das regressoras, que são as variáveis de composição química estimadas pelo NIRS, e aqueles inerentes às equações de predição inseridas no equipamento.

REFERÊNCIAS

- Agelet, L. E.; Ellis, D. D.; Duvick, S.; Goggi, A. S.; Hurburgh, C. R.; Gardner, C. A. 2012. Feasibility of near infrared spectroscopy for analyzing corn kernel damage and viability of soybean and corn kernels. *Journal of Cereal Science* 55: 160-165.
- Arzani, H.; Sanaei, A.; V. Barker, A.; Ghafari, S.; Motamedi, J. 2015. Estimating Nitrogen and Acid Detergent Fiber Contents of Grass Species using Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS). *Journal of Rangeland Science* 5: 260-268.
- Arzani, H.; Sour, A.; Motamedi, J. 2012. Potential of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) to Predict Nutrient Composition of *Bromus tomentellus*. *Journal of Rangeland Science* 2: 635-641.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL – ABPA. 2015. Relatório anual. Disponível em: <http://abpa-br.com.br/setores/suinocultura/publicacoes/relatorios-anuais> Acesso: Dez 17, 2015.
- Barnes, R. J.; Dhanoa, M. S.; Lister, S. J. 1989. Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl. Spectrosc.* 43: 772-777.
- Campestrini, E. 2005. Utilização de equipamento NIRS (Near Infrared Reflectance Spectroscopy) nos estudos de valores nutricionais (composição química e digestibilidade) de alimentos para não ruminantes. *Revista Eletrônica Nutritime* 2: 5: 240-251.
- Cantarelli, V. d. S.; Fialho, E. T.; Sousa, R. V. d.; Freitas, R. T. F. d.; Lima, J. A. d. F. 2007. Composição química, vitreosidade e digestibilidade de diferentes híbridos de milho para suínos. *Ciência e Agrotecnologia* 31: 860-864.
- Castilha, L. D.; Pozza, P. C.; Klosowski, Lazzeri, É. S.; D. B.; Pozza, M. S. d. S.; Richart, E.; Nunes, R. V. 2011. Modelos matemáticos para predição dos valores energéticos do milho para suínos. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal* 12: 2: 456-467.
- Castilho, R. A.; Pozza, P. C.; Oliveira, N. T. E. d.; Sangali, C. P.; Langer, C. N.; Nunes, R. V. 2015. Equations to predict the metabolizable energy of meat and bone meal for growing pigs. *Ciência e Agrotecnologia* 39: 565-573.

- Castro Junior, F. G. d. C.; Camargo, J.C. de M.; Castro, A. M. M. G. de; Budino, F. E. L. 2005. Fibra na alimentação de suínos. *Boletim da Indústria Animal*, Nova Odessa 62: 15.
- Cromwell, G. L.; Calvert, C. C.; Cline, T. R.; Crenshaw, J. D.; Crenshaw, T. D.; Easter, R. A.; Ewan, R. C.; Hamilton, C. R.; Hill, Lewis, G. M.; Mahan, A. J.; D. C.; Miller, E. R.; Nelssen, J. L.; Pettigrew, J. E.; Tribble, L. F.; Veum, T. L.; Yen, J. T. 1999. Variability among sources and laboratories in nutrient analyses of corn and soybean meal. NCR-42 Committee on Swine Nutrition. North Central Regional-42. *Journal of Animal Science* 77: 3262–3273.
- Egesel, C. Ö.; Kahrıman, F. 2012. Determination of quality parameters in maize grain by NIR reflectance spectroscopy. *Tarım Bilimleri Dergisi* 18: 31-42.
- Eyng, C.; R. V. Nunes; Pozza, P. C.; Pozza, M. S. d. S.; Nunes, C. G. V.; Navarini, F. C.; Silva, W. T. M.; Appelt, M. D. 2009. Composição química e valores energéticos de cultivares de milho para aves. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal* 10: 1: 60-72.
- Fernandes, M. H. M. R.; Velasquez, P. A. T. 2014. *Metabolismo Energético*. p.77-94. In: Sakomura, N.K., Vilar da Silva, J.H., Perazzocosta, F.G., Fernandes, J.B.K., Hauschild, L. *Nutrição de não ruminantes*. : FUNEP, Jaboticabal, SP, BR.
- Garrido, A., Gómez, A., Guerrero, J.E. and Fernández, V. 1996. NIRS: Una tecnología de apoyo para un servicio integral en Alimentación Animal. In: *Avances en Alimentación y Nutrición Animal*, De Blas, C., Mateos, G.G. and Rebollar, P.G. (eds). FEDNA, Madrid, Spain, pp. 275-300.
- Geladi, P.; MacDougall, D.; Martens, H. 1985. Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. *Appl. Spectrosc.* 39: 491-500.
- Graham, S. F.; Haughey, S. A.; Ervin, R. M.; Cancouët, E.; Bell, S.; Elliott, C. T. 2012. The application of near-infrared (NIR) and Raman spectroscopy to detect adulteration of oil used in animal feed production. *Food Chemistry* 132: 1614-1619.
- Henz, J. R.; Nunes, R. V.; Pozza, P. C.; Furlan, A. C.; Scherer, C.; Eyng, C.; Silva, W. T. M. d. 2013. Energetic values of different corn cultivar for poultry. *Valores energéticos de diferentes cultivares de milho para aves*. *Semina : Ciências Agrárias* 34: 2403-2414.
- Hervera, M.; Castrillo, C.; Albanell, E.; Baucells, M. D. 2012. Use of near-infrared spectroscopy to predict energy content of commercial dog food. *Journal of Animal Science* 90: 4401-4407.
- Hindle, P. H. 2007. Historical Development. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Third Edition. Practical Spectroscopy No. 35. p 3-6. CRC Press.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. 2015. *Indicadores IBGE: Estatística da Produção Pecuária*. (15/12/2015). Disponível

em:http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producao_agropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201503_publ_completa.pdf Acesso Dez 17, 2015.

- Kil, D. Y.; Kim, B. G.; Stein, H. H. 2013. Feed Energy Evaluation for Growing Pigs. *Asian Australas. J. Anim. Sci* 26: 1205-1217.
- Kil, D. Y.; Park, C. S.; Son, A. R.; Ji, S. Y.; Kim, B. G.. 2014. Digestibility of crude protein and amino acids in corn grains from different origins for pigs. *Animal Feed Science and Technology* 196: 68-75.
- Li, Q.; Zang, J.; Liu, D.; Piao, X.; Lai, C.; Li, D. 2014. Predicting corn digestible and metabolizable energy content from its chemical composition in growing pigs. *Journal of Animal Science and Biotechnology* 5: 11.
- Lizardo, R.; van Milgen, J.; Mourot, J.; Noblet, J.; Bonneau, M. 2002. A nutritional model of fatty acid composition in the growing-finishing pig. *Livestock Science* 75: 167-182.
- Lomborg, C. J.; Holm-Nielsen, J. B.; Oleskowicz-Popiel, P.; Esbensen, K. H. 2009. Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology* 100: 1711-1719.
- McDonald, P.; Edwards, R. A.; Greenhalgh, J. F. D.; Morgan, C. A.; Sinclair, L. A.; Wilkinson, R.G. 2010. Quantifying the nutrient content of foods: Digestibility, energy and protein values. p. 235-280. In: *Animal Nutrition*. 7 th Ed. (Ed. McDonald, P.; Edwards, R. A.; Greenhalgh, J. F. D.; Morgan, C. A.; Sinclair, L. A. and Wilkinson, R.G.). Pearson, UK.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. 1998. *Nutrient Requirements of Swine*. 10. ed. National Academy Press, Washington, DC.
- INSTITUTO VASCO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO - NEIKER. 2005. Determinación de parâmetros nutricionales por espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS).
- Noblet, J. 2007. Net energy evaluation of feeds and determination of net energy requirements for pigs. *Revista Brasileira de Zootecnia* 36: 277-284.
- Noblet, J.; Fortune, H.; Shi, X. S.; Dubois, S. 1994. Prediction of net energy value of feeds for growing pigs. *Journal of Animal Science* 72: 344-354
- Noblet, J.; Perez, J. M. 1993. Prediction of digestibility of nutrients and energy values of pig diets from chemical analysis. *Journal of Animal Science* 71: 3389-3398.
- Noblet, J.; Shi, X. S.; Dubois, S. 1993. Metabolic utilization of dietary energy and nutrients for maintenance energy requirements in sows: basis for a net energy system. *British Journal of Nutrition* 70: 407-419.
- Noblet, J.; Dourmad, J. Y.; Etienne, M. 1990. Energy utilization in pregnant and lactating sows: modeling of energy requirements. *Journal of Animal Science* 68: 562-572.

- Oliveira, V. d.; Warpechowski, M. 2009. Avaliação de modelos para predição da energia metabolizável do milho para aves. *Ciência Rural* 39: 1514-1520.
- Paes, M. C. D. 2006. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo. 6p. (Embrapa Milho e Sorgo. Circular Técnica, 75).
- Paulino, P. V. R. 2010. Determinação de proteína bruta dos alimentos na região do infravermelho proximal (NIRS). p. 21-31. In: Darci Clementino Lopes e Márcia Cristina Araújo Santana. Ed(s). Determinação de proteína em alimentos para animais: métodos químicos e físicos. Ed. UFV, Viçosa.
- Pekas, J. C. 1968. Versatile Swine Laboratory Apparatus for Physiologic and Metabolic Studies. *Journal of Animal Science* 27.
- Pelizzeri, R. N.; Pozza, P. C.; Oliveira, N. T. E.; Somensi, M. L.; Furlan, A. C.; Neumann, M. E. 2013. Avaliação de modelos de predição da energia metabolizável do milho para suínos. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia* 65: 460-468.
- Pérez-Marín, D. C.; Garrido-Varo, A.; Guerrero-Ginel, J. E.; Gómez-Cabrera, A. 2004. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the mandatory labelling of compound feedingstuffs: chemical composition and open-declaration. *Animal Feed Science and Technology* 116: 333-349.
- Pérez-Marín, D.; Garrido-Varo, A.; Guerrero, J. E. 2007. Non-linear regression methods in NIRS quantitative analysis. *Talanta* 72: 28-42.
- Pérez Marín, D. C.; Garrido-Varo, A.; Guerrero, J. E.; Gómez, A.; Soldado, A.; De La Roza, B. 2008. External validation and transferability of NIRS models developed for detecting and quantifying MBM in intact compound feeding stuffs. *Journal of Food Quality* 31: 96-107.
- Pérez-Marín, D.; De Pedro Sanz, E.; Guerrero-Ginel, J. E.; Garrido-Varo, A. 2009. A feasibility study on the use of near-infrared spectroscopy for prediction of the fatty acid profile in live Iberian pigs and carcasses. *Meat Science* 83: 627-633.
- Pozza, P. C.; Gomes, P. C.; Rostago, H. S.; Donzele, J. L.; Santos, M. S. d.; Ferreira, R. A. 2003. Avaliação da perda endógena de aminoácidos, em função de diferentes níveis de fibra para suínos. *Revista Brasileira de Zootecnia* 32: 1354-1361.
- Pozza, P. C.; Gomes, P. C.; Donzele, J. L.; Rostagno, H. S.; Pozza, M. S. d. S.; Rodrigueiro, R. J. B.; Nunes, R. V. 2008. Determinação e predição dos valores de energia digestível e metabolizável da farinha de vísceras para suínos *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal* 9: 734-742.
- Pozza, P. C.; Nunes, R. V.; Pozza, M. S. d. S.; Richart, S.; Schumacher, G. C.; Oliveira, F. G. d.. 2010. Determinação e predição de valores energéticos de silagens de grãos úmidos de milho para suínos. *Ciência e Agrotecnologia* 34: 226-232.

- Rostagno, H.S.; Albino, L.F.T.; Donzele, J.L.; Gomes, P.C.; Oliveira, R.F.; Lopes, D.C.; Ferreira, A.S.; Barreto, S.L.T.; Euclides, F.R. 2011. Tabelas brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais, 3ed. UFV.Viçosa, MG, BR.
- Sakomura, N. K.; Rostagno, H. S. 2007. Métodos de pesquisa em nutrição de monogástricos. Editora Funep. Jaboticabal, SP, BR.
- Shenk, J. S.; Westerhaus, M. O. 1991. Population definition sample selection and calibration procedures for near infrared spectra and modified partial least squares regression. *Crop Science*, 31, 469–474.
- Shenk, J. S.; Westerhaus, M. O.; Workman, J. J. 2007. Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition. Practical Spectroscopy No. 35.* p 347-386. CRC Press.
- Soldado, A.; Quevedo, J. R.; Bahamonde, A.; Modroño, S.; Martinez-Fernandez, A.; Vicente, F.; Perez-Marin, D.; Garrido-Varo, A.; Guerrero, J. E.; de la Roza-Delgad, B. 2011. Validation of two discriminant strategies applied to NIRS data spectra for detection of animal meals in feedstuffs. *Spanish Journal of Agricultural Research* 9: 9.
- Tallada, J. G.; Palacios-Rojas, N.; Armstrong, P. R. 2009. Prediction of maize seed attributes using a rapid single kernel near infrared instrument. *Journal of Cereal Science* 50: 381-387.
- Urriola, P. E.; Cervantes-Pahm, S. K.; Stein, H. H. 2013. Fiber in Swine Nutrition. In: *Sustainable Swine Nutrition. First Edition.* Edit by Lee I. Chiba. Wiley-Blackwell. Cap.11. p. 255-276.
- Williams, P. 2007. Sampling, Sample Preparation, and Sample Selection. p. 267-295. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition. Practical Spectroscopy.* CRC Press. 35.
- WinISI III.2005. Manual FOSS NIRsystems/TECA-TOR by Intrasoft International, LLC. Versión 1.60. p.214.
- Workman Jr., J. J. 2007. NIR Spectroscopy Calibration Basics. p. 123-150. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition. Practical Spectroscopy.* CRC Press. 35.
- Zani, A. 2015. Boletim informativo do setor alimentação animal. 2015. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL – SINDIRAÇÕES. Disponível em: <http://sindiracoes.org.br/apresentacao-e-balanco-do-setor/>. Acesso em: 15 Dez. 2015.

II- OBJETIVO GERAL

Determinar a composição química e energética de cultivares de milho e validar equações para estimar os valores de energia metabolizável do milho para suínos, com o uso da espectroscopia de refletância no infravermelho próximo - NIRS.

III – VALIDAÇÃO EXTERNA DAS ESTIMATIVAS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MILHO OBTIDAS PELO NIRS

RESUMO – O milho é a principal fonte energética das rações para suínos, mas pode apresentar variações na composição química, demandando métodos analíticos que permitam determinar sua composição química com rapidez e precisão. O objetivo deste trabalho foi desenvolver curvas de calibração para predizer a composição química do milho com uso da espectroscopia no infravermelho próximo - NIRS. Um total de 89 amostras de milho foram analisadas por métodos químicos e escaneadas pelo NIRS, sendo que 80 amostras foram usadas no modelo da calibração e nove amostras foram usadas na validação externa. As amostras foram escaneadas na faixa de espectro entre 1.100 e 2.500 nm, aplicando o modelo de regressão de Mínimos Quadrados Parciais Modificado (MPLS). Os resultados de composição química do milho, obtidos pelas análises convencionais de laboratório e pela tecnologia NIRS para o conjunto de validação (de forma pareada) foram comparados, por meio da abordagem bayesiana. Para a matéria seca (MS), matéria mineral (MM), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), extrato etéreo (EE), proteína bruta (PB) e energia bruta (EB), os coeficientes de determinação obtidos na calibração foram 0,99; 0,30; 0,15; 0,40; 0,83; 0,94 e 0,86, o erro padrão de predição (SEP) foi de 0,33; 0,16; 0,81; 0,43; 0,21; 0,21 e 14,06, respectivamente. Houve diferença entre os métodos de análise utilizados para os teores de MS, MM e FDA. O NIRS demonstrou ser efetivo na determinação do conteúdo de FDN, PB, EB e EE do milho, sendo similar ao método de referência.

Palavras-chave: Composição química, milho, NIRS, suínos.

III – VALIDATING CHEMICAL COMPOSITION ESTIMATES OF CORN BY NIRS

ABSTRACT – Corn is the primary energetic source in swine diets, but it may vary in chemical composition, demanding methods that allow to determine the chemical composition faster and more accurately. The aim of this study was to develop calibration curves to predict the chemical composition of the corn through the Near Infrared Spectroscopy – NIRS. A total of 89 corn samples were analysed by chemical methods, and were also scanned by NIRS, in which 80 samples were used to establish the calibration model, and 9 samples were used for external validation. The samples were scanned in the specter band between 1100 and 2500 nm and the modified partial least-squares regression (MPLS) algorithm was applied. The results of chemical composition of corn, obtained by conventional laboratory analyzes and the NIRS technology for the validation set (of paired form) were compared using the bayesian approach. For dry matter (DM), mineral matter (MM), neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), ether extract (EE), crude protein (CP) and gross energy (GE), the coefficient of determination (R^2) obtained from calibration set were 0.99; 0.30; 0.15; 0.40; 0.83; 0.94 and 0.86; the standard errors of prediction SEP were 0.33; 0.16; 0.81; 0.43; 0.21; 0.21 and 14.06, respectively. There was difference between the analisys methods applied for DM, MM and ADF contents. The results demonstrated the effectiveness of using NIRS to determine the corn NDF, CP, GE and EE contents, being similar to the reference methods.

Keywords: Chemical composition, corn, NIRS, pigs.

INTRODUÇÃO

O milho é a principal matéria-prima utilizada na formulação de rações para aves e suínos, por ser um alimento energético e digestível com alto teor de amido, caracterizando-se como a principal fonte energética das rações (Prandini et al., 2011).

Entretanto, diversos fatores podem influenciar e até mesmo alterar o valor nutricional do milho, dentre os quais estão a fertilidade do solo, a variabilidade genética dos cultivares, as condições de plantio, armazenamento e processamento dos grãos (Henz et al., 2013; Nagata et al., 2004).

Usualmente a composição química do milho é determinada por meio de análises físico-químicas realizadas em laboratório e geralmente a determinação de cada nutriente exige uma metodologia diferente. A maior parte das metodologias é considerada destrutiva e acaba inutilizando a amostra após o uso, utilizando uma quantidade considerável de amostra para avaliar todos os nutrientes (Tallada et al., 2009).

Outros problemas são o descarte inadequado dos resíduos químicos gerados e a exposição de pessoas aos reagentes químicos. Todos esses fatores dificultam a atualização do banco de dados da matriz nutricional dos ingredientes.

Por ser uma ferramenta de análise não destrutiva, e que dispensa o uso de reagentes químicos, a tecnologia NIRS (*Near Infrared Reflectance Spectroscopy*) tem sido utilizada para estimar variáveis de composição química e outras diretamente relacionadas à qualidade nutricional, com agilidade, boa acurácia e baixo custo (Paulino, 2010).

Entretanto, o sucesso do NIRS como ferramenta de análise depende de uma boa seleção das amostras utilizadas para compor a curva de calibração do equipamento. Outros fatores relevantes são a confiabilidade dos resultados das análises bromatológicas, a padronização da leitura espectral, os tratamentos matemáticos escolhidos para cada espectro e a determinação e validação das equações geradas (Shenk et al., 2007).

Assim, objetivou-se com esse estudo desenvolver curvas de calibração para determinar a composição química de diferentes cultivares de milho pela espectroscopia de refletância no infravermelho próximo, e posterior comparação com os resultados de composição obtidos pelas análises convencionas de laboratório.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram adquiridas 89 amostras de diferentes cultivares de milho, provenientes de vários municípios do Estado do Paraná. As amostras foram analisadas no laboratório de Nutrição Animal – LANA, da Universidade Estadual de Maringá – UEM, para determinação dos teores de matéria seca (MS), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), energia bruta (EB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN) e matéria mineral (MM).

Os valores de EB dos cultivares de milho foram determinados no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, por meio de calorímetro adiabático (Parr® Instrument Co, 6200).

Para o método NIRS, as leituras das amostras foram realizadas no COMCAP em um equipamento XDS Rapid Content Analyser™/FOSS, equipado com espectrômetro com grade de pesquisa no espectro completo de 400 a 2.500 nm.

Para criar a curva de calibração do NIRS para os parâmetros desejados, foram realizadas as leituras de 80 amostras de milho, com o auxílio do software ISIScan™ instalado no computador acoplado ao espectrofotômetro, dando origem aos espectros de cada amostra. As leituras e/ou espectros gerados foram incorporados ao banco de dados do software WinISI III.

Para selecionar os espectros/amostras que melhor representavam o conjunto de dados, e separar as amostras que apresentam grandes diferenças em relação às demais amostras do conjunto de calibração, foi realizada a análise de componentes principais (PCA), sendo adotado um *standardized H static* (GH=3) e um *Neighborhood H* (NH=0) para a detecção de *outliers*.

O tratamento matemático escolhido para derivar o espectro NIRS foi o “2, 4, 4, 1” com tratamento de *scatter*/ruído por SNV e *Detrend*. A curva de calibração foi desenvolvida por meio da regressão dos espectros de absorção das amostras-padrão (n=80) e seus respectivos valores de matéria seca (MS), proteína bruta (PB) (AOAC 2001.11), extrato etéreo (EE) (AOAC 945.16), energia bruta (EB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN) e matéria mineral (MM) (AOAC 942.05), determinados em laboratório por meio de metodologias convencionais. Para isso foi utilizado o modelo de Quadrados Mínimos Parciais Modificado (MPLS).

A curva de calibração também foi avaliada por meio de uma validação externa, usando 9 amostras de milho de composição química conhecida, e que não foram utilizadas para o ajuste da curva de calibração do equipamento.

Os resultados de composição química do milho, obtidos por meio das análises convencionais de laboratório e pela tecnologia NIRS, foram comparados de forma pareada (valores observados e preditos) por meio da abordagem bayesiana. As diferenças nos resultados de cada par de amostras foram escritas como $Dif = y_2 - y_1$, proporcionando uma amostra de diferenças, normalmente distribuídas tal que:

$$Dif_i \sim N(\mu, \tau)$$

com $i = 1, 2, \dots, n$, considerando para μ (média) e τ (precisão), distribuições *a priori* não informativas, tais que, $\mu \sim N(0, 10^{-6})$ e $\tau \sim \text{Gama}(10^{-3}, 10^{-3})$ com variância $\sigma^2 = 1/\tau$, conforme parametrização OpenBUGS, programa computacional que simula as cadeias dos parâmetros por meio de processo MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*).

Para avaliar a existência (ou não) de correlação entre os valores obtidos pelo NIRS e pelas análises convencionais de laboratório, utilizou-se um modelo bayesiano, assumindo que a resposta Y tem características de uma distribuição normal bivariada, ou seja:

$$Y \sim N_2 \left(\begin{bmatrix} \mu_{Y_1} \\ \mu_{Y_2} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \sigma_{11}^2 & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22}^2 \end{bmatrix} \right),$$

em que: μ_{Y_1} e μ_{Y_2} são correspondentes às respostas Y_1 e Y_2 , respectivamente, Nirs/predito e Laboratório/observado, para cada parâmetro de composição. Analogamente, σ_{11}^2 e σ_{22}^2 representam suas respectivas variâncias, e $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, a covariância entre Y_1 e Y_2 . Para os parâmetros do modelo bivariado foram consideradas, *a priori*, a distribuição não informativa, $\mu_{(.)} \sim N(0, 10^{-6})$, e uma matriz de precisão $\Omega \sim W$, em que W é a distribuição de Wishart, com matriz de (co)variância dada por $\Sigma = \Omega^{-1}$. A correlação ρ foi dada por $\sigma_{12} / \sqrt{\sigma_{11} \sigma_{22}}$, de acordo com a parametrização OpenBUGS (Rossi et al., 2014).

Em ambos os modelos, as distribuições *a posteriori* foram obtidas por meio do pacote *BRugs* do programa *R* (R Development Core Team, 2014). Foram gerados

50.000 valores, em um processo de MCMC, com um descarte de 1000 valores iniciais, em saltos de tamanho 1. A convergência das cadeias foi testada por meio do pacote *coda* do programa *R*, seguindo o critério de Heidelberger e Welch (1983).

Foram utilizadas as estimativas da média *a posteriori* para cada parâmetro de composição e calculado um intervalo de credibilidade para a diferença média, onde a significância foi verificada nos parâmetros em que o valor zero não pertence ao intervalo de 95% de credibilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores mínimos e máximos, observados para a composição química das cultivares de milho, determinada no laboratório e utilizada para desenvolver (n=80) e para validar (n=9) a curva de calibração do NIRS para prever a composição química, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores descritivos para composição proximal dos diferentes cultivares de milho utilizados para desenvolver a curva de calibração do NIRS, e para validar as equações ajustadas, expressos na matéria seca (MS)

Calibração (n=80)	MS	MM	PB	EE	FDN	FDA	EB
Mínimo	86,96	0,87	7,71	2,99	10,41	2,81	4382
Máximo	94,13	1,82	12,13	5,20	16,59	5,65	4600
Média	90,42	1,23	9,10	3,98	12,19	3,98	4477
DP ²	2,67	0,17	0,44	0,79	1,09	0,54	36,27
CV% ³	2,96	13,66	8,72	11,01	8,95	13,55	0,81
Validação externa (n=9)							
Mínimo	88,12	0,88	7,71	3,12	10,91	2,99	4434
Máximo	93,89	1,19	9,91	4,24	13,39	4,00	4602
Média	90,17	1,13	8,98	3,77	12,21	3,61	4481
DP	2,45	0,15	0,67	0,34	0,91	0,31	51,40
CV%	2,72	13,01	7,49	9,04	7,42	8,68	1,15

MM = Matéria mineral, PB = Proteína bruta, EE = Extrato etéreo, FDN = fibra detergente neutro, FDA = Fibra detergente ácido, EB = Energia bruta; ²DP = desvio padrão; ³CV% Coeficiente de variação.

O conjunto de amostras utilizadas para criar a curva de calibração do NIRS apresentou uma grande variação e amplitude dos valores de composição química, para todos os parâmetros estudados. Essa variação na composição química dos milhos que originaram a curva de calibração é desejável, pois quanto maior a variabilidade entre as amostras melhor será o modelo de predição ajustado (Baye et al., 2006; Workman Jr., 2007).

O valor médio de MS, FDN e EB do milho (Tabela 1), para ambos os conjuntos de dados (calibração e validação), foi superior aos indicados no NRC (2012). Enquanto que para a PB, o EE, a MM e a FDA, o valor médio encontrado foi semelhante.

O desvio padrão (DP) encontrado para a PB, a MM, a EB, a FDN e a FDA, tanto no conjunto de calibração quanto no conjunto de validação, foram inferiores aos 0,93; 0,32; 86; 1,97 e 0,83 apresentados no NRC (2012), para cada um dos parâmetros. Para a MS, o DP encontrado no conjunto de validação (2,45) foi mais próximo dos 2,41 apresentado no NRC (2012), quando comparado ao encontrado para o conjunto de calibração (2,67).

No caso do EE, o DP encontrado para o conjunto de validação foi inferior (0,34) ao apresentado no NRC (2012), mas o encontrado no conjunto de calibração foi semelhante (0,79).

Os maiores coeficientes de determinação (Tabela 2) foram obtidos para a MS ($R^2 = 0,99$), a PB ($R^2 = 0,94$) e EE ($R^2 = 0,83$), e estão associados a baixos valores para o erro padrão da validação cruzada (SECV) 0,39; 0,39; 0,24, para cada parâmetro, respectivamente. O coeficiente de determinação indica o quanto da variação dos dados está sendo explicada pelo modelo ajustado, assim, quanto mais próximo de 1,00 melhor será o modelo ajustado (Shenk et al., 2007). Entretanto, o R^2 não deve ser considerado de maneira isolada, pois geralmente é aplicável ao conjunto de dados a partir do qual foi gerado, não sendo um bom parâmetro para conjuntos de dados independentes.

Tabela 2. Resultados obtidos para a equação de predição no conjunto de amostras de calibração

Variável	n	Média	SEC	R^2	SECV	1-VR	RPD	SEP	BIAS	GH
MS	73	90,30	0,18	0,99	0,39	0,98	6,93	0,33	0,055	0,986
MM	74	1,21	0,11	0,30	0,12	0,17	1,39	0,16	0,024	1,000
FDN	74	12,05	0,79	0,15	0,84	0,02	1,29	0,81	0,030	1,004
FDA	76	3,97	0,39	0,40	0,52	-0,05	1,04	0,43	0,034	1,000
EE	73	3,96	0,17	0,83	0,24	0,66	3,23	0,21	0,010	1,003
PB	74	9,02	0,16	0,94	0,39	0,64	1,12	0,21	0,017	0,988
EB	74	4476	12,85	0,86	19,62	0,69	1,84	14,06	-0,763	0,977

MS = Matéria seca, MM = Matéria mineral, PB = Proteína bruta, EE = Extrato etéreo, FDN = fibra detergente neutro, FDA = Fibra detergente ácido, EB = Energia bruta, DP = desvio padrão; SEC = erro padrão da calibração, R^2 = coeficiente de determinação da calibração, SECV = erro padrão da validação cruzada, 1-VR = coeficiente de determinação da validação cruzada, RPD = SD/SECV, SEP = erro padrão de predição, Bias = diferença entre a média dos conjuntos de dados (referência e NIRS), GH = *global distance Mahalanobis*.

A EB apresentou um alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,86$). Entretanto, o SECV também foi elevado 19,62 (Tabela 2). De acordo com Workman Jr. (2007), as equações com o menor SECV podem indicar uma boa calibração.

Todos os valores de GH ficaram abaixo do limite, isto é, $GH < 3$, indicado por Shenk et al. (2007), o que indica boa precisão dos modelos ajustados, pois quanto maior o GH menor é a precisão do modelo ajustado. Os parâmetros que apresentaram os melhores resultados para o SEP foram MS, EE, PB e MM, entretanto o coeficiente de determinação para a MM é considerado baixo ($R^2=0,30$).

Dentre as amostras de milho, utilizadas na validação externa do modelo de predição ajustado no NIRS (Tabela 3), o menor valor de MS, obtido pelos métodos convencionais de laboratório, foi de 88,12% e o maior valor foi de 93,89%, ou seja, todos os cultivares avaliados apresentaram valores superiores a 87,48% apresentado por Rostagno et al. (2011).

Tabela 3. Composição proximal dos cultivares de milho usados na validação externa dos modelos, a partir de metodologias convencionais (LAB) e da espectroscopia no infravermelho próximo NIRS, expressos na matéria seca

Milho	Método	MS (%)	MM (%)	PB (%)	EE (%)	FDN (%)	FDA (%)	EB (kcal/kg)
1	NIRS	91,54	1,17	8,08	3,73	12,33	3,90	4.444
	LAB	93,89	0,88	7,71	3,64	11,74	2,99	4.439
2	NIRS	92,98	1,14	8,56	3,49	12,29	3,71	4.445
	LAB	92,95	0,90	9,42	3,54	13,27	4,00	4.602
3	NIRS	92,05	1,15	8,26	3,68	12,35	4,07	4.447
	LAB	93,29	1,10	8,64	3,55	12,32	3,51	4.445
4	NIRS	88,17	1,25	8,59	3,92	11,91	4,00	4.476
	LAB	89,31	1,18	9,41	4,24	11,70	3,59	4.496
5	NIRS	88,20	1,27	8,87	3,92	11,77	3,83	4.476
	LAB	88,12	1,27	9,01	4,05	10,92	3,73	4.491
6	NIRS	87,91	1,27	8,92	4,06	11,82	3,90	4.478
	LAB	88,26	1,16	9,16	3,99	11,08	3,34	4.497
7	NIRS	87,78	1,26	8,67	3,94	11,83	3,95	4.474
	LAB	88,34	1,21	9,29	3,81	12,59	3,95	4.458
8	NIRS	88,25	1,26	8,75	3,59	11,79	3,75	4.455
	LAB	88,32	1,27	9,91	3,12	12,87	3,79	4.434
9	NIRS	88,64	1,25	8,81	4,07	11,95	4,07	4.483
	LAB	89,04	1,19	8,26	3,97	13,40	3,60	4.467

No entanto, a maior parte dos valores de MS foi semelhante aos observados por Castilha et al. (2011). A tecnologia NIRS mostrou um valor mínimo de 87,78% e máximo de 92,98% para este parâmetro, mostrando que, de maneira geral, o NIRS subestimou os valores de MS.

Em relação à MM, os valores de referência (LAB) variaram de 0,88% a 1,27%, sendo que o valor mínimo é superior ao observado por Pasquetti et al. (2015), que encontram um valor mínimo de 0,74%, entretanto, estão abaixo do valor médio indicado por Rostagno et al. (2011), que é de 1,45%. Os valores de MM obtidos no NIRS estão entre 1,14% e 1,27%, portanto, superiores aos valores determinados no laboratório (LAB).

Para o teor de FDN, o método de referência apresentou valores entre 10,91% e 13,39%, enquanto a tecnologia NIRS mostrou valores entre 11,77% e 12,35%. Os valores de FDA variaram de 2,99% e 4,00% para o método referência e de 3,71% e 4,07% para o NIRS.

Quanto aos teores de proteína bruta (PB), o menor valor de referência encontrado (7,71%) é inferior ao relatado por Rostagno et al. (2011), entretanto, muito semelhante ao valor mínimo (7,63%) encontrado por Pasquetti et al. (2015). Já o maior valor de PB encontrado (9,91%) é próximo ao valor médio (9,01%) indicado por Rostagno et al. (2011). Os valores de PB obtidos no NIRS (8,08% a 8,81%) foram inferiores aos determinados no laboratório, para a maior parte das cultivares avaliadas.

Em relação ao extrato etéreo (EE) e a energia bruta (EB), os valores de referência obtidos estão entre 3,12 e 4,24% e entre 4434 e 4602 kcal/kg, respectivamente, enquanto o NIRS apresentou valores entre 3,49% e 4,07% e 4444 kcal/Kg e 4483 kcal/Kg, nesta mesma ordem.

O teste pareado apontou diferenças entre os métodos de análise utilizados (NIRS e LAB) para os teores de MS, MM e FDA (Tabela 4). Entre todos os parâmetros avaliados, a MS apresentou a maior correlação (ρ) entre a metodologia de referência (LAB) e os resultados do NIRS, demonstrando que, para este parâmetro, a curva ajustada tem boa precisão, porém é pouco acurada.

No caso da PB, FDN e EE, apesar de não existir diferença ($p > 0,05$) entre os métodos de análise (Tabela 4), a correlação entre os métodos foi baixa, apresentando valores de 0,29; 0,27 e 0,13, respectivamente. As piores correlações foram observadas para a MM, a FDA e a EB.

Tabela 4. Estimativas bayesianas *a posteriori* da composição bromatológica do milho analisado por espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) e por método físico-químico (LAB)

Parâmetro	Método	Média ¹	Desvio-padrão	Mediana	² ICr 95%	
					2,5%	97,5%
MS	NIRS	89,50 ^b	0,77	89,50	87,97	91,02
	LAB	90,16 ^a	0,91	90,16	88,36	91,97
	³ ρ	0,92	0,06	0,94	0,78	0,98
MM	NIRS	1,22 ^a	0,13	1,22	0,97	1,48
	LAB	1,13 ^b	0,14	1,13	0,86	1,41
	ρ	0,05	0,32	0,06	-0,57	0,65
FDN	NIRS	12,00 ^a	0,16	12,00	11,70	12,32
	LAB	12,21 ^a	0,35	12,21	11,52	12,91
	ρ	0,14	0,31	0,15	-0,50	0,70
FDA	NIRS	3,91 ^a	0,14	3,91	3,64	4,18
	LAB	3,61 ^b	0,17	3,61	3,28	3,95
	ρ	-0,07	0,32	-0,08	-0,65	0,56
EE	NIRS	3,82 ^a	0,15	3,82	3,53	4,12
	LAB	3,77 ^a	0,18	3,77	3,42	4,12
	ρ	0,27	0,30	0,30	-3,77	0,77
PB	NIRS	8,61 ^a	0,16	8,61	8,29	8,94
	LAB	8,97 ^a	0,27	8,98	8,44	9,53
	ρ	0,29	0,29	0,32	-0,36	0,78
EB	NIRS	4464,13 ^a	5,76	4464,13	4452,65	4475,63
	LAB	4479,68 ^a	18,39	4479,86	4442,73	4515,97
	ρ	-0,05	0,32	-0,06	-0,64	0,57

MS = matéria seca, MM = matéria mineral, FDN = fibra detergente neutro, FDA = fibra detergente ácido, EE = extrato etéreo, PB = proteína bruta, EB = energia bruta. ¹Letras distintas nas colunas indicam diferenças significativas entre os métodos de análise, por meio de comparações bayesianas, ²ICr = intervalo de credibilidade ($\rho < 0,05$), ³ρ = correlação.

A diferença encontrada para a MM pode ser relacionada à baixa especificidade da tecnologia NIRS em prever o conteúdo de minerais de alimentos e ou ingredientes em geral. Por se basear na forma como a luz infravermelha é absorvida pelos compostos orgânicos (Agelet et al., 2012), teoricamente não há bandas de absorção para minerais na região do infravermelho próximo (Clark et al., 1987; Shenk et al., 2007). Minerais que formam complexos orgânicos, ou quelatos, podem até ser detectados, mas para aqueles na forma iônica, ou de sais, não há combinação espectral (Shenk et al., 2007).

Com relação aos teores de FDN e FDA tanto a diferença entre os métodos de análise quanto a baixa correlação entre os resultados do laboratório e do NIRS podem ser atribuídos à dificuldade de determinar, com precisão, as diferentes frações que compõe a fibra dos alimentos, o que influencia os valores de referência e consequentemente o poder de predição da curva ajustada.

CONCLUSÕES

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) foi efetiva na determinação dos teores de FDN, EE, PB e EB do milho, em relação ao método convencional. Para os teores de MS, MM e FDA os resultados não foram satisfatórios, sendo necessários mais estudos a fim de melhorar o poder de predição da curva gerada para tais parâmetros, seja ampliando o número de amostras e a precisão dos resultados das análises de referência ou utilizando outros tratamentos matemáticos e de espectro.

REFERÊNCIAS

- Agelet, L. E.; Ellis, D. D.; Duvick, S.; Goggi, A. S.; Hurburgh, C. R.; Gardner, C. A. 2012. Feasibility of near infrared spectroscopy for analyzing corn kernel damage and viability of soybean and corn kernels. *Journal of Cereal Science* 55: 160-165.
- Baye, T. M.; Pearson, T. C.; Settles, A. M. 2006. Development of a calibration to predict maize seed composition using single kernel near infrared spectroscopy. *Journal of Cereal Science* 43: 236-243.
- Castilha, L. D.; Pozza, P. C.; Klosowski, Lazzeri, É. S.; D. B.; Pozza, M. S. d. S.; Richart, E.; Nunes, R. V. 2011. Modelos matemáticos para predição dos valores energéticos do milho para suínos. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, Salvador, v.12, n.2, p.456-467.
- Clark, D. H.; Mayland, H. F.; Lamb, R. C. 1987. Mineral Analysis of Forages with near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Agronomy Journal* 79: 485-490.
- Henz, J. R.; Nunes, R. V.; Pozza, P. C.; Furlan, A. C.; Scherer, C.; Eyng, C.; Silva, W. T. M. d. 2013. Energetic values of different corn cultivar for poultry. *Valores energéticos de diferentes cultivares de milho para aves. Semina : Ciências Agrárias* 34: 2403-2414.
- Nagata, A. K.; Rodrigues, P. B.; Freitas, R. T. F. d.; Bertechini, A. G.; Fialho, E. T. 2004. Energia metabolizável de alguns alimentos energéticos para frangos de

corde, determinada por ensaios metabólicos e por equações de predição. *Ciência e Agrotecnologia* 28: 669-677.

- Paulino, P. V. R. 2010. Determinação de proteína bruta dos alimentos na região do infravermelho proximal (NIRS). p. 21-31. In: Darci Clementino Lopes e Márcia Cristina Araújo Santana. Ed(s). *Determinação de proteína em alimentos para animais: métodos químicos e físicos*. Ed. UFV, Viçosa.
- Pasquetti, T. J.; Pozza, P. C.; Furlan, A. C.; Marcato, S. M.; Castilha, L. D.; Diaz-Huepa, L. M.; Fachinello, M. R.; Tanamati, W. 2015. Adjustment of equations to predict the metabolizable energy of corn for meat type quails. *Semina: Ciências Agrárias* 36: 2861-2870.
- Prandini, A.; Sigolo, S.; Morlacchini, M.; Marocco, A.; Pinto, M. L. 2011. High-protein maize in diets for growing pigs. *Animal Feed Science and Technology* 165: 105-110.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. 2014. Vienna: R Foundation for Statistical Computing.
- Rossi, R. M.; Martins, E. N.; Lopes, P. S.; Silva, F. F. e. 2014. Análise bayesiana univariada e bivariada para a conversão alimentar de suínos da raça Piau. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 49: 754-761.
- Rostagno, H.S.; Albino, L.F.T.; Donzele J.L.; Gomes, P.C.; Oliveira, R.F.; Lopes, D.C.; Ferreira, A.S.; Barreto, L.S.T.; Euclides, R.F. 2011. p. 252. *Tabelas brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais*. 3.ed. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, BR.
- Shenk, J. S.; Westerhaus, M. O.; Workman, J. J. 2007. Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. p. 347-386. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition*. Practical Spectroscopy 35. CRC Press.
- Tallada, J. G.; Palacios-Rojas, N.; Armstrong, P. R. 2009. Prediction of maize seed attributes using a rapid single kernel near infrared instrument. *Journal of Cereal Science* 50: 381-387.
- Workman Jr., J. J. 2007. NIR Spectroscopy Calibration Basics. p 123-150. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition*. Practical Spectroscopy 35. CRC Press.

IV- PREDIÇÃO DA ENERGIA METABOLIZÁVEL DO MILHO PARA SUÍNOS COM O USO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS

RESUMO - A composição bromatológica do milho é variável, sendo necessário conhecer sua composição química e energética para formular rações precisas. As análises físico-químicas apresentam certas limitações, assim tem-se buscado métodos alternativos para determinar a composição química e energética do milho com rapidez e eficiência. Determinou-se a composição química e energética de 10 cultivares de milho para suínos e foram avaliados modelos matemáticos para prever seus valores energéticos, por meio da espectroscopia no infravermelho próximo – NIRS. Foram utilizados 44 suínos, machos castrados, distribuídos em delineamento em blocos ao acaso. Os tratamentos consistiram de uma ração referência e dez rações testes, compostas por 10 cultivares de milho, os quais substituíram em 25% a ração referência. Para estimar os valores de energia metabolizável (EM) foram utilizadas 11 equações de predição, que também foram inseridas no NIRS. Foram ajustados modelos de regressão linear de 1º grau dos valores de energia metabolizável estimada (EME) em função dos valores de energia metabolizável observada (EMO), sendo a existência de relação linear avaliada pela detecção da significância das estimativas *a posteriori* dos parâmetros da reta. Os valores de energia digestível (ED) e energia metabolizável (EM) variaram de 3.400 a 3.752 e de 3.244 a 3.611 kcal/kg, respectivamente. As equações de predição $EM_1 = 4334 - 8,1MM + 4,1EE - 3,7FDN$; $EM_2 = 4194 - 9,2MM + 1,0PB + 4,1EE - 3,5FDN$; $EM_7 = 344,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB$ e $EM_8 = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138MM \times FDN$ foram as mais adequadas para prever os valores de energia metabolizável do milho utilizando o NIRS.

Palavras-chave: Composição química, energia metabolizável, espectroscopia, equação de predição, milho.

IV – USAGE OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY TO PREDICT METABOLIZABLE ENERGY OF CORN FOR PIGS

ABSTRACT - The bromatological composition of corn is variable, and the knowledge about chemical and energy composition is required to get accurate ration formulas. The physicochemical analyzes have some limitations, and alternative methods to determine the chemical and energy composition of corn quickly and efficiently has been researched. In this study the chemical composition and energetic values of 10 corn cultivars for pigs were determined, and mathematical models to predict its energetic values were evaluated. Forty-four crossbred barrows, distributed in a randomized blocks design with 11 treatments and four replicates per treatment were used. The treatments consisted of a basal diet and 10 test diets, composed of 10 corn cultivars that replaced 25% of the reference diet. Eleven prediction equations were used to estimate the metabolizable energy (ME) values. This predictive equations had been inserted into the NIRS. Linear regression models of first degree of the estimated values of ME regarding the observed ME values were adjusted. The existence of linear relation was evaluated by detecting the significance to a posteriori estimates of the straight line parameters. The values of digestible energy (DE) and ME ranged from 3,400 to 3,752 and 3,244 to 3,611 kcal/kg, respectively. The prediction equations $ME_1 = 4334 - 8.1MM + 4.1EE - 3.7NDF$; $ME_2 = 4194 + -9.2MM + 1.0CP + 4.1EE - 3.5NDF$; $ME_7 = 344.272 + 0.90886 GE + 57.9377EE - 86.9320CP$ and $ME_8 = 16.13 - 9.5NDF + 16EE + 23CP \times NDF - 138MM \times NDF$ were the most adequate to predict the metabolizable energy values of corn by using NIRS.

Keywords: Chemical composition, corn, metabolizable energy, predictive equations, spectroscopy.

INTRODUÇÃO

O milho é um dos principais ingredientes das dietas fornecidas aos suínos. Para animais em crescimento, o aporte energético do milho pode representar de 50 a 70 % da energia metabolizável de uma dieta à base de milho e soja (Kil et al., 2014).

Apesar de ser considerado um alimento de composição química bem definida, com valores médios apresentados em tabelas de composição de alimentos, nacionais e internacionais, fatores como a fertilidade do solo, a variedade genética dos cultivares, as condições de plantio, armazenamento e processamento dos grãos (Henz et al., 2013; Li et al., 2014) podem alterar significativamente a composição química do milho. Além disso, o conteúdo de proteína bruta pode sofrer alterações em função do programa de adubação nitrogenada e o regime de chuvas, ou os sistemas de irrigação podem influenciar o teor de umidade dos grãos de milho (Eyng et al., 2009; Castilha et al., 2011).

As variações na composição química do milho levam a alterações no seu valor energético, o que tem grande importância para a indústria de rações e nutricionistas que geralmente formulam as rações com base na energia metabolizável (EM). Assim, a atualização das matrizes de composição química e energética dos ingredientes deve ser constante, para evitar o desbalanceamento das dietas.

O valor energético do milho pode ser determinado por meio de ensaios de metabolismo (método direto), mas demanda tempo, infraestrutura e disponibilidade de animais, o que dificulta sua realização. As equações de predição (método indireto) são uma alternativa aos ensaios de metabolismo, pois, baseadas na composição química dos alimentos, permitem prever os valores de energia digestível (ED), metabolizável (EM) e até mesmo energia líquida (EL), de forma mais prática e com boa acurácia (Pelizzeri et al., 2013), desde que estas equações sejam aplicáveis a conjuntos de dados independentes daqueles em que estes modelos foram ajustados.

Apesar da praticidade das equações de predição, sua utilização implica na determinação da composição química do alimento, onde geralmente o teor de cada nutriente é determinado por meio de uma metodologia diferente, aumentando o tempo de realização das análises e o custo com reagentes químicos, e outra preocupação refere-se ao descarte adequado dos resíduos químicos gerados, além da exposição de pessoas a estes produtos.

Desta forma, tem-se buscado outros métodos de determinação da composição química e energética do milho, como o uso da espectroscopia no infravermelho próximo – NIRS, que permite realizar as análises de mais de um componente ao mesmo tempo, dispensa o uso de reagentes químicos e pode ser usada em conjunto com equações de predição para estimar o valor energético dos alimentos.

O uso de equações para predizer a energia metabolizável dos alimentos, associada ao NIRS, é uma prática já utilizada por algumas indústrias. No entanto, existe a necessidade de validação destas equações quando associadas ao NIRS, uma vez que o resultado obtido considera os erros de predição das estimativas da composição química e da energia metabolizável e não somente o erro de predição dos modelos ajustados para estimar a EM do milho.

Assim, o objetivo deste estudo foi determinar a composição química e energética de cultivares de milho e validar equações para estimar os valores de energia metabolizável do milho com o uso da espectroscopia de refletância no infravermelho próximo - NIRS.

MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio de metabolismo foi realizado no Setor de Suinocultura da Fazenda Experimental de Iguatemi (FEI), pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá (CCA/UEM), localizada no Estado do Paraná (23°21'S, 52°04'W, a altitude de 564 m). Todos os procedimentos experimentais foram previamente submetidos à apreciação do Comitê de Conduta Ética no Uso de Animais em Experimentação (CEUA nº 8329240815).

Foram utilizados dez cultivares de milho, obtidos de diferentes regiões do Estado do Paraná. As amostras foram analisadas no laboratório de Nutrição Animal – LANA, da Universidade Estadual de Maringá-UEM, para determinação dos teores de matéria seca (MS), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), energia bruta (EB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN) e matéria mineral (MM).

Os valores de EB dos cultivares de milho, ração referência, fezes e urina foram determinados no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, por meio de calorímetro adiabático (Parr® Instrument Co, 6.200).

A ração referência (Tabela 1) foi formulada à base de milho, farelo de soja, óleo de soja, vitaminas, minerais, aminoácidos e aditivos, para atender em, no mínimo, às exigências nutricionais propostas pelo NRC (2012). O milho utilizado na ração

referência e os 10 diferentes cultivares de milho avaliados foram moídos em moinho do tipo faca equipado com peneira com furos de 2,5 mm de diâmetro.

Tabela 1 Composição centesimal da ração referência, em percentagem na matéria natural

Ingredientes	%
Milho Grão	79,61
Soja Farelo	14,81
Óleo de Soja	1,53
Fosfato Bicálcico	1,25
Calcário	0,78
L-Lisina HCL	0,62
Vitaminas + minerais ¹	0,50
Sal Comum	0,28
Bicarbonato de Sódio	0,19
L-Treonina	0,19
DL-Metionina	0,17
L-Triptofano	0,06
B H T	0,01
Leucomag	0,01
Composição Calculada (%)	
Energia Metabolizável (kcal/kg)	3300
Proteína Bruta	13,19
Cálcio	0,66
Fósforo Disponível	0,31
Cloro	0,34
Sódio	0,18
Potássio	0,50
Lisina digestível	0,98
Metionina + Cistina digestível	0,55
Metionina digestível	0,35
Triptofano digestível	0,17
Treonina digestível	0,59
Arginina digestível	0,72

¹ Níveis de Garantia por Kg: Conteúdo/kg: Vit A - 1.500.000 UI; Vit D3 - 300.000 UI; Vit E - 3.500 UI; Vit B1 - 392 mg; Vit B2 - 800 mg; Vit B6 - 396 mg; Vit B12 - 4.000 mcg; Vit K3 - 520 mg; Pantotenato de Cálcio - 3.800 mg; Niacina - 7.056 mg; Ácido Fólico - 64 mg; Biotina - 16 mg; Colina 60g; BHT - 1.000 mg; Zinco - 17 g; Ferro - 13 g; Manganês - 6.600 mg; Cobre - 1.920 mg; Iodo - 165 mg; Cobalto - 32 mg; Selênio 60 mg; e Veículo Q.S.P. - 1.000 g.

Foram utilizados 44 suínos, machos castrados, com peso médio (\pm desvio-padrão) inicial de $25,05 \pm 2,01$ Kg, alojados individualmente em gaiolas de metabolismo semelhantes às descritas por Pekas (1968). O ambiente da sala foi parcialmente controlado, com temperatura média máxima e mínima de $30,18 \pm 1,68$ °C e $18,79 \pm 2,09$ °C, respectivamente, com umidade relativa de $48,30 \pm 16,17\%$.

Foi adotado um delineamento experimental de blocos ao acaso, constituído de dez cultivares de milho (tratamentos) que substituíram em 25% a ração referência, e quatro repetições por tratamento, em que cada animal representava uma unidade experimental.

A quantidade de ração fornecida diariamente foi calculada com base no peso metabólico ($\text{kg}^{0,75}$) de cada animal e no consumo médio registrado no período de adaptação. Para evitar perdas e facilitar a ingestão, as rações foram umedecidas com água, em aproximadamente 30% da ração, e fornecidas duas vezes ao dia (7h30 e 15h00).

Após cada refeição, a água foi fornecida no próprio comedouro, na proporção de 3 mL de água/g de ração, para evitar excesso de consumo e o desperdício de água que podem comprometer o consumo de ração.

O período experimental teve duração de 12 dias, sendo sete dias de adaptação dos animais às gaiolas de metabolismo e às rações, e cinco dias de coleta de fezes e urina, as quais foram realizadas uma vez ao dia, às 8h. O início e o final do período de coleta foram determinados utilizando 2% de óxido de ferro (Fe_2O_3) como marcador fecal.

À medida que era excretada, a urina era filtrada e armazenada em baldes plásticos contendo 20 mL de HCl 1:1, para evitar a proliferação de microrganismos e a perda de nitrogênio por volatilização. Alíquotas de 20% do volume total de urina produzido foram coletadas diariamente e armazenadas em congelador (-5°C) para análises posteriores de energia bruta. As fezes foram coletadas uma vez ao dia, acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados e armazenadas em congelador (-5°C) até o final do período de coleta, quando o material coletado foi homogeneizado e retirada uma alíquota de 300g, que foi submetida à secagem em estufa de ventilação forçada (55°C), por 72h, e posteriormente moída em moinho do tipo faca.

Foram determinados os valores de energia digestível (ED), energia metabolizável (EM), coeficientes de digestibilidade da energia bruta (CDEB) e de metabolizabilidade da energia bruta (CMEB), assim como a relação EM:ED de cada cultivar. Foi realizada a análise de variância (ANOVA), com o auxílio do programa estatístico SAEG® (UFV, 2000), seguida do teste de *Student Newman Keuls* – SNK para comparar as médias do CDEB, CMEB e EM:ED.

A composição química dos dez milhos utilizados também foi determinada por meio da tecnologia NIRS, sendo utilizada a curva de calibração previamente desenvolvida. Para estimar os valores de energia metabolizável EM foram inseridas no NIRS três equações (EM_1 , EM_2 e EM_3) propostas por Noblet e Perez (1993), uma

equação (EM₄) proposta por Ferreira et al. (1997), duas equações (EM₅ e EM₆) propostas por Li et al. (2014), uma equação (EM₇) proposta por Steves et al. (2015) e quatro equações (EM₈, EM₉, EM₁₀ e EM₁₁) propostas por Morgan et al. (1987) onde o sufixo EM_x corresponde ao número das equações (R^2 = coeficiente de determinação), em que:

$$EM_1 = 4334 - 8,1MM + 4,1EE - 3,7FDN (R^2 = 0,91);$$

$$EM_2 = 4194 - 9,2MM + 1,0PB + 4,1EE - 3,5FDN (R^2 = 0,92);$$

$$EM_3 = 1099 + 0,740EB - 5,5MM - 3,7FDN (R^2 = 0,91);$$

$$EM_4 = 3221,47 + 60,91PB - 29,04MM (R^2 = 0,86);$$

$$EM_5 = 4464,24 + 20,15EE - 17,84FDN - 233,72MM (R^2 = 0,44);$$

$$EM_6 = 4289,74 + 20,02PB + 22,47EE - 18,40NDF - 245,20MM (R^2 = 0,49);$$

$$EM_7 = 344,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB (R^2 = 0,32);$$

$$EM_8 = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138MM \times FDN (R^2 = 0,39);$$

$$EM_9 = 17,50 - 15,3FDN + 16EE + 5,9PB - 34MM (R^2 = 0,40);$$

$$EM_{10} = 18,47 - 21FDN + 16EE + 30PB \times FDN - 32MM (R^2 = 0,40);$$

$$EM_{11} = 5,42 - 17,2FDN - 19,4MM + 0,709EB (R^2 = 0,43).$$

Foi tabulado um banco de dados contendo os valores de energia metabolizável observada (EMO) e os valores de energia metabolizável estimada (EMElab e EMEnirs). Os dados de EMO foram obtidos no ensaio de metabolismo, enquanto os dados de EMElab foram obtidos a partir da substituição da composição química dos milhos obtida por metodologias convencionais (LAB) nas equações de predição. Os dados de EMEnirs foram obtidos a partir da leitura das amostras de milho no NIRS, utilizando a curva de calibração desenvolvida para prever os valores de composição química, associada às equações de predição selecionadas na literatura.

A validação das equações de predição foi avaliada inicialmente com o ajuste de modelos de regressão linear de 1º grau dos valores de energia metabolizável estimada (EMEnirs e EMElab) em função dos valores de energia metabolizável observada (EMO), seguindo uma abordagem bayesiana, assumindo para a modelagem que:

$$Y_i \sim N(\mu, \tau) \text{ tal que } \mu = \beta_0 + \beta_1 X_i$$

em que Y_i representa a EMEnirs e EMElab e X_i representa a EMO. Para os parâmetros β_0 , β_1 e τ (precisão) foram assumidas distribuições *a priori* não-informativas e

independentes, respectivamente, $\beta_0 \sim N(0, 10^{-6})$, $\beta_1 \sim N(0, 10^{-6})$ e $\tau \sim \text{Gama}(10^{-3}, 10^{-3})$ com variância $\sigma^2=1/\tau$, conforme parametrização OpenBUGS.

As distribuições *a posteriori* foram obtidas por meio do pacote *BRugs* do programa *R* (R Development Core Team, 2014). Foram gerados 1.000.000 de valores, em um processo de MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*), com um descarte de 100.000 valores iniciais e, a amostra final, tomada em saltos de tamanho 1. A convergência das cadeias foi testada por meio do pacote *coda* do programa *R*, seguindo o critério de Heidelberger e Welch (1983).

A hipótese de nulidade testada foi $H_0: \beta_i=0$ contra a hipótese alternativa bilateral $H_a: \beta_i \neq 0$, para cada parâmetro individualmente. A existência de relação linear entre os valores estimados e observados foi avaliada pela detecção da significância das estimativas *a posteriori* dos parâmetros β_0 e β_1 , verificada nos casos em que o valor nulo (zero) não pertencia ao intervalo de credibilidade de 95%, para cada parâmetro. A ausência de significância para o coeficiente angular (β_1) do modelo proposto indicou inexistência de relação linear entre a EME e a EMO.

Os modelos de regressão ajustados para cada equação foram submetidos a um teste de comparação do intercepto (β_0) e o coeficiente angular (β_1), para verificar se os modelos de regressão gerados eram semelhantes para os diferentes métodos de análise. Neste caso, a hipótese de nulidade testada foi $H_0: \beta_{i\text{nirs}} = \beta_{i\text{lab}}$, contra a hipótese alternativa bilateral $H_a: \beta_{i\text{nirs}} \neq \beta_{i\text{lab}}$, $i=0,1$, para β_0 e β_1 individualmente. Nos casos em que o valor nulo (zero) não pertencia ao intervalo de credibilidade de 95%, para a diferença entre os respectivos coeficientes de cada modelo, os modelos ajustados foram considerados distintos.

Em situações em que uma mesma equação de predição deu origem a modelos de regressão com intercepto e coeficiente angular significativos, em ambos os métodos de análise, um novo modelo de regressão linear de 1º grau foi ajustado ($y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$) dos valores de EMEnirs (Y_i) em função dos valores de EMElab (X_i), seguindo a mesma parametrização anterior, gerando 2.000.000 valores, em um processo de MCMC, com um descarte de 110.000 valores iniciais e tomados em saltos de tamanho 15 para eliminar a possível autocorrelação serial. A não existência de significância para o intercepto do modelo proposto indicou a inexistência de relação linear entre os valores de EM preditos pelo NIRS e os valores de EM preditos com os dados de laboratório utilizando a mesma equação de predição, ou seja, os valores de EMElab não explicaram a variação encontrada nos valores de EMEnirs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cultivares de milho avaliados mostraram valores de matéria seca variando de 86,57 a 89,71% (Tabela 2), estando de acordo com os valores encontrados por Castilha et al. (2011), que avaliaram diferentes modelos matemáticos para a predição dos valores energéticos para suínos.

Os teores de MM encontrados variaram de 0,90 a 1,32%, estando dentro dos valores relatados por Pasquetti et al. (2015), sendo o máximo valor encontrado próximo ao valor médio (1,27%) indicado por Rostagno et al. (2011).

Os valores de EE encontrados estiveram entre 3,32 e 3,61%, ficando o valor médio (3,50%) próximo àquele (3,65%) proposto por Rostagno et al. (2011), sendo coerente também com o apresentado (3,48%) no NRC (2012).

Tabela 2. Composição química do milho de diferentes cultivares, expressos na matéria natural

Milho	MS ¹ (%)	MM (%)	PB (%)	EE (%)	FDN (%)	FDA (%)	EB kcal/kg
1	86,57	1,32	9,27	3,49	10,31	3,71	3838
2	88,12	1,14	8,22	3,60	9,66	3,30	3946
3	88,33	1,13	7,75	3,40	10,89	3,12	3933
4	88,64	1,04	7,38	3,32	10,73	3,38	3915
5	89,61	1,20	7,49	3,56	11,74	3,56	3969
6	88,35	1,17	7,83	3,53	12,15	3,16	3924
7	88,56	1,11	7,68	3,41	10,76	3,18	3922
8	87,79	1,09	7,80	3,60	12,23	3,62	3909
9	88,57	0,94	7,33	3,55	10,83	4,27	3911
10	89,71	0,90	7,93	3,61	11,37	3,11	3939
Média	88,43	1,10	7,87	3,56	11,07	3,44	3921
DP ²	0,89	0,12	0,56	0,15	0,81	0,37	34,11
CV (%) ³	1,00	11,79	7,97	4,81	6,91	10,90	0,55
Amplitude	3,14	0,42	1,94	0,48	2,57	1,16	59,83

¹MS = matéria seca, MM = matéria mineral, PB = proteína bruta, EE = extrato etéreo, FDN = fibra detergente neutro, FDA = fibra detergente ácido, EB = energia bruta, ²DP = desvio-padrão, ³CV% = coeficiente de variação.

Os teores de (PB) encontrados se assemelham ao valor médio (7,88%) proposto por Rostagno et al. (2011) e são semelhantes aos encontrados por Pasquetti et al. (2015).

Os valores de FDA foram todos superiores a 3,00%, chegando aos 4,17% para o milho 9. Estes valores contrastam com os encontrados por Kil et al. (2014), que ao avaliarem a digestibilidade da proteína bruta e dos aminoácidos, em milhos de diferentes origens para suínos, obtiveram em sua maioria valores inferiores a 3,00%.

A FDN apresentou valores entre 9,66 e 12,23%, estando o valor máximo mais próximo dos 11,93% apresentado por Rostagno et al. (2011), e o valor mínimo sendo semelhante ao valor médio (9,11%) proposto pelo NRC (2012). Visando ajustar equações de predição, para os valores de energia metabolizável do milho para codornas de corte, Pasquetti et al. (2015) registraram valores de até 17,87%.

A variação encontrada para a composição química e nutricional do milho pode estar relacionada a fatores como a fertilidade do solo, a variedade genética dos cultivares, as condições de plantio, fatores antinutricionais, armazenamento e processamento dos grãos (Henz et al., 2013; Li et al., 2014). A adubação nitrogenada também pode alterar o conteúdo de proteína bruta, assim como o regime de chuvas ou o sistema de irrigação podem influenciar o teor de umidade dos grãos de milho (Castilha et al., 2011; Eyng et al., 2009).

A energia bruta dos milhos avaliados (Tabela 3) variou de 3838 a 3969 kcal/Kg, sendo próximo ao proposto (3940 Kcal/Kg) por Rostagno et al. (2011) e ao indicado (3933 Kcal/Kg) pelo NRC (2012).

Os coeficientes de digestibilidade da energia bruta (CDEB) variaram de 85,68 a 95,66%, com uma média de 90,72 %, portanto superior ao valor médio de 88% indicado por Rostagno et al. (2011) e pelo NRC (2012). O milho 7 apresentou maior CDEB ($p < 0,05$) em relação aos milhos 10 e 5, sendo o milho 5 o de menor CDEB, diferindo também do milho 8. Os milhos 5 e 10 apresentaram maior conteúdo de FDN em relação aos demais milhos (exceto os milhos 6 e 8), o que pode ter contribuído para o menor valor de CDEB e ED (Le Goff and Noblet, 2001; Noblet e van Milgen, 2004).

O valor médio de EM foi de 3.434 kcal/Kg, variando de 3.244 a 3.611 kcal/Kg, estando próximo ao valor médio 3.430 kcal/Kg encontrado por Li et al. (2014), ao avaliarem diferentes cultivares de milho para suínos em crescimento. A variação da EM é um reflexo dos diferentes valores de composição química encontrados para os milhos avaliados, uma vez que a EM e a composição química dos alimentos estão diretamente relacionadas (Pelizzeri et al., 2013).

Tabela 3. Valores energéticos e coeficientes de metabolizabilidade da energia de diferentes milhos para suínos, expressos na matéria natural

Milho	EB ¹ (kcal/kg)	CDEB ² (%)	ED ³ (kcal/kg)	CMEB ⁴ (%)	EM ⁵ (kcal/kg)	EM:ED ⁶
1	3838	90,33 ^{abc}	3467	84,51 ^b	3244	93
2	3946	91,18 ^{abc}	3598	88,61 ^{ab}	3497	97
3	3933	90,49 ^{abc}	3559	86,83 ^{ab}	3415	96
4	3915	90,76 ^{abc}	3553	88,75 ^{ab}	3474	97
5	3969	85,68 ^c	3400	83,00 ^b	3294	96
6	3924	92,07 ^{abc}	3613	88,40 ^{ab}	3469	96
7	3922	95,66 ^a	3752	92,07 ^a	3611	96
8	3909	92,97 ^{ab}	3634	90,02 ^{ab}	3518	96
9	3911	90,13 ^{abc}	3525	87,98 ^{ab}	3441	97
10	3939	87,97 ^{bc}	3465	85,74 ^{ab}	3377	97
CV% ⁷	-	3,06	-	3,41	-	-

¹Energia bruta, ²Coefficiente de digestibilidade da energia bruta, ³Energia digestível, ⁴Coefficiente de metabolizabilidade da energia bruta, ⁵Energia metabolizável, ⁶Relação EM: ED. ⁷Coefficiente de variação, ^{a,b,c} letras distintas, na coluna, indicam médias diferentemente significativas, por meio do teste SNK.

Com relação aos coeficientes de metabolizabilidade da energia bruta (CMEB), foi observada uma variação de 83,00 a 92,07% entre as diferentes amostras de milho. Os milhos 1 e 5 apresentaram CMEB inferior ($p < 0,05$) em relação ao milho 7 (92,07%). O valor médio para o CMEB foi de 87,59%, sendo numericamente superior ao valor (85%) indicado por Rostagno et al. (2011) e mais próximo aos 86% apresentados pelo NRC (2012).

Ainda que os valores médios de CDEB e de CMEB tenham sido superiores aos encontrados na literatura, a relação EM: ED se manteve entre os valores calculados (0,96) a partir dos dados apresentados por Rostagno et al. (2011) e de acordo (0,98) com os sugeridos pelo NRC (2012). O milho 1, mesmo apresentando o maior conteúdo de PB, foi que apresentou a menor relação EM:ED (0,94) pois, de acordo com Noblet e Perez (1993), a relação EM:ED está linearmente relacionada com o conteúdo de proteína bruta da dieta, o que não foi observado no presente trabalho.

Houve uma variação entre os valores médios de EME obtidos por meio das equações de predição, e os valores médios de EMO obtidos no ensaio de metabolismo (Tabela 4). As estimativas de equação de predição utilizando o NIRS, de maneira geral,

foram numericamente superiores às estimativas utilizando a composição química do milho obtida em laboratório (LAB), que é considerado o método de análise padrão

As diferenças entre os valores médios estimados pelas equações de predição, ao utilizar cada método (NIRS e LAB) foram de 19,6 (EM₁), 30,37 (EM₂), 57,97 (EM₃), 70,09 (EM₄), 11,43 (EM₅), -22,07 (EM₆), -41,34 (EM₇), 20,62 (EM₈), 35,31 (EM₉), 32,02 (EM₁₀) e 57,73 kcal/kg (EM₁₁).

Tabela 4. Valores médios, desvios-padrão, valores mínimos e máximos, coeficientes de variação (CV) e valores de energia metabolizável estimada (EME) e observada (EMO) dos cultivares de milho, por modelo de predição, expressos na matéria seca

Método	Equação	Média (kcal/kg)	Desvio Padrão	Mínimo (kcal/kg)	Máximo (kcal/kg)	CV(%)
NIRS ¹	EME ₁	3951,41	7,07	3942,13	3963,98	0,18
	EME ₂	3922,50	9,14	3912,21	3942,51	0,22
	EME ₃	3905,80	10,81	3894,24	3928,65	0,28
	EME ₄	3797,46	28,04	3774,11	3851,29	0,74
	EME ₅	4039,74	6,03	4023,59	4044,14	0,15
	EME ₆	4054,78	8,93	4047,48	4075,17	0,21
	EME ₇	3778,65	46,51	3653,92	3802,02	1,23
	EME ₈	3793,21	7,84	3785,09	3809,21	0,21
	EME ₉	3935,40	10,45	3923,13	3958,14	0,27
	EME ₁₀	3953,58	9,03	3942,28	3862,90	0,23
	EME ₁₁	3923,85	10,79	3911,67	3946,30	0,27
LAB ²	EME ₁	3931,81	32,826	3881,52	3986,43	0,83
	EME ₂	3892,12	32,917	3842,99	3947,49	0,80
	EME ₃	3847,83	37,139	3804,03	3931,33	0,97
	EME ₄	3727,36	40,492	3691,76	3829,68	1,09
	EME ₅	4028,31	36,563	3977,72	4085,69	0,91
	EME ₆	4019,85	35,306	3976,71	4078,94	0,84
	EME ₇	3819,99	57,543	3666,56	3862,50	1,51
	EME ₈	3772,59	20,611	3743,21	3809,88	0,55
	EME ₉	3900,08	34,883	3849,62	3959,62	0,89
	EME ₁₀	3921,56	39,509	3862,90	3989,34	1,01
	EME ₁₁	3866,12	40,225	3817,73	3954,62	1,04
	EMO	3883,90	124,564	3676,00	4078,00	3,21

¹Energia metabolizável estimada utilizando a composição química do milho obtida pelo NIRS; ²Energia metabolizável estimada a composição química do milho obtida em laboratório (LAB).

As variações entre os valores médios de EME e os de EMO, ou entre as estimativas feitas para cada equação de predição, já eram esperadas, pois cada uma delas foi obtida em condições experimentais distintas e são poucas as equações que

permitem relacionar composição química e energia quando aplicadas a dados independentes (Sibbald, 1982), mostrando a importância de validar uma equação de predição, antes de utilizá-la, com o intuito de melhorar a precisão das formulações de rações para suínos.

Dentre todas as equações de predição avaliadas, 7 apresentaram significância ($\rho < 0,05$) para ambos os coeficientes ($\beta_0 \neq 0$ e $\beta_1 \neq 0$) da reta ajustada (EM_1 , EM_2 , EM_3 , EM_5 , EM_7 , EM_8 e EM_{11}), ou seja, os valores de energia metabolizável observados explicaram os valores estimados por estas equações (Tabela 5).

As equações $EM_1 = 4334 - 8,1MM + 4,1EE - 3,7FDN$; $EM_2 = 4194 - 9,2MM + 1,0PB + 4,1EE - 3,5FDN$ e $EM_8 = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138MM \times FDN$, foram efetivas em prever os valores de EM apenas quando associadas à tecnologia NIRS. As equações $EM_3 = 1099 + 0,740EB - 5,5MM - 3,7FDN$; $EM_5 = 4464,24 + 20,15EE - 17,84FDN - 233,72MM$ e $EM_{11} = 5,42 - 17,2FDN - 19,4MM + 0,709EB$, foram efetivas em prever os valores de EM apenas ao utilizar os dados de composição química do milho obtidos pelas metodologias convencionais.

A efetividade de diferentes equações para cada método de análise pode ser justificada pelo fato de que a maior parte das equações testadas tem como variável regressora a MM. Como a tecnologia NIRS tem por princípio a forma como a luz infravermelha é absorvida pelos compostos orgânicos (Agelet et al., 2012) teoricamente não há bandas de absorção para minerais na região do infravermelho próximo (Clark et al., 1987; Shenk et al., 2007) e os teores de MM não são bem determinados pelo NIRS. Além disso, a MM apresenta efeito negativo sobre a EM, atuando como diluente da EB, reduzindo o conteúdo de matéria orgânica dos alimentos (Morgan et al. 1987; Pelizzeri et al., 2013).

Outra regressora que pode ter contribuído para o diferente desempenho de uma mesma equação é a FDN, isso porque é difícil determinar, com precisão, as diferentes frações que compõem a fibra dos alimentos, o que influencia os valores de referência e conseqüentemente o poder de predição da curva ajustada. E a fração fibrosa é considerada um importante preditor do valor energético dos alimentos.

De acordo com Noblet et al. (1993), a fibra apresenta um efeito negativo devido à sua menor digestibilidade, e por levar a alterações da digestibilidade aparente dos demais nutrientes. Com o aumento do conteúdo de FDN, há uma redução na digestibilidade da PB e do EE (Le Goff and Noblet, 2001; Noblet et al., 1993; Noblet e van Milgen, 2004), que colaboram com os valores energéticos dos alimentos.

Tabela 5. Estimativas a *posteriori* para as equações de regressão dos valores estimados de energia metabolizável (EME) em função dos valores observados de EM, para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico-químicos (LAB).

Equação	Método	Equação de regressão ¹	Parâmetro	Média	DP ²	Mediana	ICr 95% ³	
							2,5%	97,5%
EM ₁	Nirs*	$\hat{Y}=3775,81+0,04521x^a$	β_0	3775,81	64,40	3777,52	3641,10	3898,17
			β_1	0,04521	0,0165	0,04477	0,01372	0,07985
	Lab	$\hat{Y}=3078,40+0,21954x^a$	β_0	3078,40	663,08	3196,16	1429,33	4039,80
			β_1	0,21954	0,1706	0,18926	-0,02784	0,64374
EM ₂	Nirs*	$\hat{Y}= 3725,73+0,05065x^a$	β_0	3725,73	102,36	3730,42	3506,20	3914,23
			β_1	0,05065	0,0263	0,04945	0,00216	0,10715
	Lab	$\hat{Y}= 3072,44+0,21086x^a$	β_0	3072,44	666,01	3190,57	1416,93	4038,74
			β_1	0,21086	0,1714	0,18048	-0,03779	0,63680
EM ₃	Nirs	$\hat{Y}= 3679,42+0,05827x^a$	β_0	3679,42	128,33	3686,88	3400,24	3910,73
			β_1	0,05827	0,0330	0,05636	-0,00123	0,13014
	Lab*	$\hat{Y}= 2771,52+0,27693x^b$	β_0	2771,52	646,69	2869,84	1203,24	3757,40
			β_1	0,27693	0,1664	0,25161	0,02322	0,68044
EM ₄	Nirs	$\hat{Y}= 3232,14+0,14542x^a$	β_0	3232,14	542,66	3325,72	1880,12	4017,98
			β_1	0,14542	0,1396	0,12140	-0,05680	0,49319
	Lab	$\hat{Y}= 2827,62+0,23138x^a$	β_0	2827,62	806,77	2955,60	895,6702	4041,39
			β_1	0,23138	0,2076	0,19846	-0,08108	0,72865
EM ₅	Nirs	$\hat{Y}= 3956,47+0,02143x^a$	β_0	3956,47	75,98	3959,12	3795,83	4098,99
			β_1	0,02143	0,0195	0,02076	-0,01524	0,06275
	Lab*	$\hat{Y}= 2933,84+0,28157x^b$	β_0	2933,84	730,05	3057,47	1143,46	4012,65
			β_1	0,28157	0,1878	0,24981	0,00392	0,74215
EM ₆	Nirs	$\hat{Y}= 3939,77+0,02961x^a$	β_0	3939,77	111,01	3945,71	3699,55	4141,41
			β_1	0,02961	0,0285	0,02808	-0,02228	0,09144
	Lab	$\hat{Y}= 3082,51+0,24113x^b$	β_0	3082,51	707,68	3211,17	1322,00	4102,99
			β_1	0,24113	0,1820	0,20804	-0,02150	0,69395

(*) Indica significância para o intercepto β_0 e para o coeficiente angular β_1 da reta ajustada. ¹Letras distintas nas colunas indicam diferenças significativas entre os modelos ajustados por meio do teste de comparação dos coeficientes, ²DP = desvio padrão ³ICr = intervalo de credibilidade (p<0.05%).

Continuação da tabela 5...

Tabela 5 Valores médios a *posteriori* para as equações de regressão dos valores estimados de energia metabolizável (EME) em função dos valores observados de EM, para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico-químicos (LAB).

Equação	Método	Equação de regressão ¹	Parâmetro	Média	DP ²	Mediana	ICr 95% ³	
							2,5%	97,5%
EM ₇	Nirs*	$\hat{Y}=2357,17078+0,36577x^a$	β_0	2357,17	692,89	2443,41	745,99	3473,29
			β_1	0,36577	0,1783	0,34355	0,07841	0,78033
	Lab*	$\hat{Y}=2023,20081+0,46234x^b$	β_0	2023,20	757,30	2095,44	330,72	3296,88
			β_1	0,46234	0,1949	0,44375	0,13456	0,89799
EM ₈	Nirs*	$\hat{Y}= 3613,54925+0,04625x^a$	β_0	3613,55	79,89	3616,18	3444,99	3763,81
			β_1	0,04625	0,0205	0,04558	0,00758	0,08959
	Lab	$\hat{Y}= 3479,52154+0,07539x^a$	β_0	3479,52	352,91	3529,37	2632,36	4018,89
			β_1	0,07539	0,0908	0,06256	-0,06344	0,29329
EM ₉	Nirs	$\hat{Y}= 3730,70640+0,05269x^a$	β_0	3730,71	128,38	3738,29	3451,14	3961,73
			β_1	0,05269	0,0330	0,05074	-0,00673	0,12464
	Lab	$\hat{Y}= 3001,93720+0,23103x^b$	β_0	3001,94	710,94	3126,26	1245,56	4041,53
			β_1	0,23103	0,1829	0,19914	-0,03648	0,68306
EM ₁₀	Nirs	$\hat{Y}= 3767,05383+0,04802x^a$	β_0	3767,05	104,06	3771,97	3543,48	3958,20
			β_1	0,04802	0,0267	0,04675	-0,00116	0,10556
	Lab	$\hat{Y}= 2799,08043+0,28875x^a$	β_0	2799,08	778,53	2920,99	929,99	3975,91
			β_1	0,28875	0,2003	0,25733	-0,01410	0,76977
EM ₁₁	Nirs	$\hat{Y}= 3703,81032+0,05664x^a$	β_0	3703,81	130,40	3711,58	3419,69	3938,26
			β_1	0,05664	0,0335	0,05464	-0,00366	0,12978
	Lab*	$\hat{Y}= 2668,20576+0,30821x^b$	β_0	2668,21	700,00	2770,60	989,63	3748,60
			β_1	0,30821	0,1801	0,28183	0,03015	0,74005

(*) Indica significância para o intercepto β_0 e para o coeficiente angular β_1 da reta ajustada. ¹Letras distintas nas colunas indicam diferenças significativas entre os modelos ajustados por meio do teste de comparação dos coeficientes, ²DP = desvio padrão ³ICr = intervalo de credibilidade (p<0.05%).

Assim a significância encontrada para as equações (EM₁, EM₂ e EM₈) quando associadas à tecnologia NIRS é justificada pelas demais variáveis regressoras do modelo, pois variáveis como a EB e o EE quando em conjunto com a FDN, formam uma base razoavelmente boa para uma equação preditiva (Morgan et al., 1987).

A equação $EM_7 = 344,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB$ foi efetiva em prever os valores de EM do milho tanto utilizando o NIRS quanto utilizando os dados de composição obtidos pelas metodologias convencionais, pois apresentou significância dos coeficientes β_0 e β_1 das equações de regressão ajustadas para os diferentes métodos de análise (Tabela 5).

A EM₇ foi ajustada para prever a EM do milho, ao contrário das demais equações (EM₁, EM₂, EM₃, EM₈, EM₉, EM₁₀ e EM₁₁) ajustadas para prever a EM de dietas ou de alimentos energéticos (EM₄). Além disso, suas variáveis regressoras (EB, EE e PB) são estimadas pelo NIRS de forma satisfatória, com resultados similares aos determinados pelos métodos de análise convencionais (Tabela 4, artigo 1), por isso tal equação foi efetiva em prever os valores de EM do milho utilizando os dois métodos de análise avaliados (NIRS e LAB).

O EE é considerado um bom preditor da EM do milho por seu alto valor energético (Pellizzeri et al. 2013; Li et al. 2014), apresentando efeito positivo sobre a EM (Morgan et al. 1987). Visando ajustar modelos para prever a energia metabolizável do milho para leitões, Esteves et al. (2015) observaram correlação positiva entre a EM e o EE, podendo estar relacionada ao efeito inibitório dos lipídios sobre o esvaziamento gástrico, levando a um melhor aproveitamento dos demais nutrientes e consequente melhora da digestibilidade (Pozza et al., 2008).

As equações EM₄, EM₆, EM₉ e EM₁₀ não apresentaram significância para o coeficiente angular (β_1), demonstrando a inexistência de relação linear entre EME e EMO, para nenhum dos métodos avaliados (NIRS ou LAB).

Pelo teste de comparação dos parâmetros dos modelos de regressão gerados para os diferentes métodos de análise, as equações EM₁, EM₂, EM₄, EM₈ e EM₁₀ foram consideradas iguais. Entretanto, as equações EM₄ e EM₁₀ não apresentaram significância para o coeficiente angular da reta ajustada (Figura 1) entre os valores estimados e observados no ensaio de metabolismo para nenhum dos métodos avaliados (NIRS e LAB), não podendo ser utilizadas para prever os valores de EM do milho.

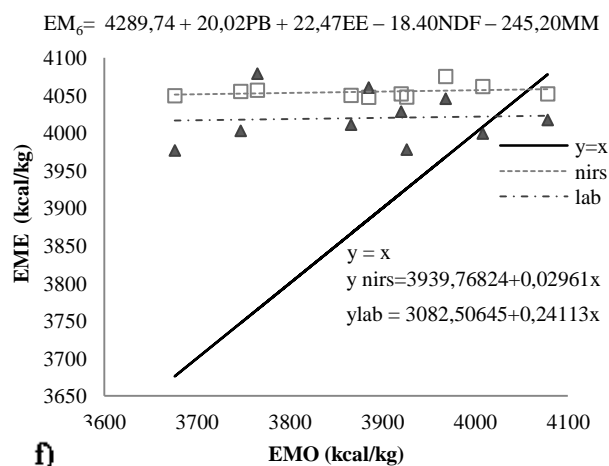
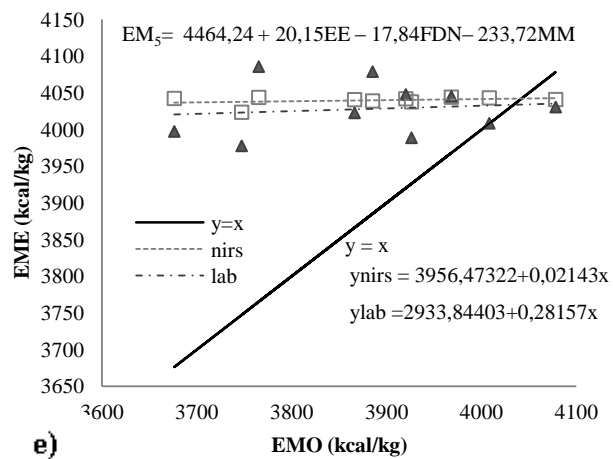
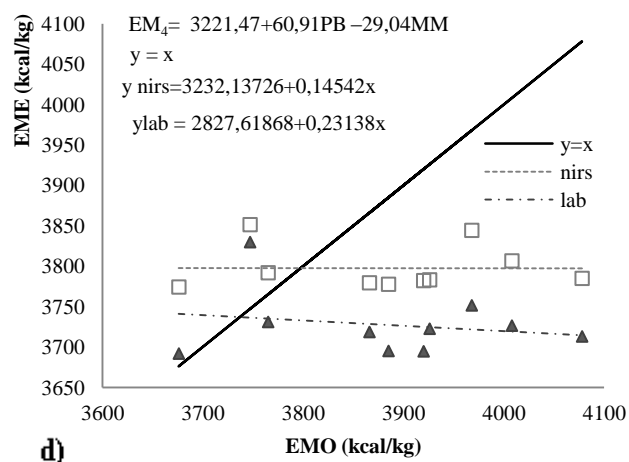
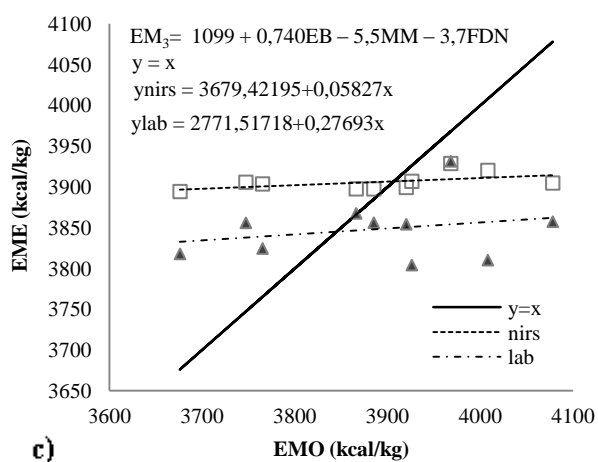
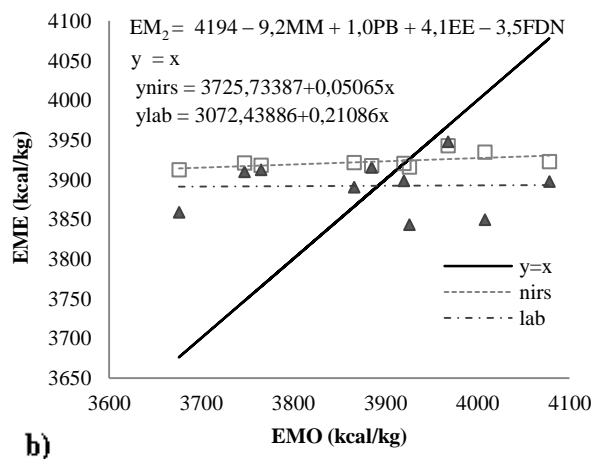
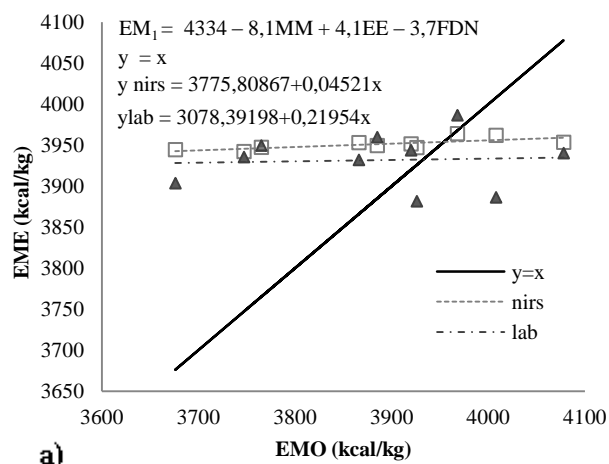


Figura 1. Modelos de regressão ajustados para os valores de energia metabolizável (EM) estimados (EME) pelas equações EM_1 a), EM_2 b), EM_3 c), EM_4 d), EM_5 e), EM_6 f), EM_7 g), EM_8 h), EM_9 i), EM_{10} j) e EM_{11} k) em função dos valores de EM observados (EMO) para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico químicos (LAB).

Continuação da figura 1...

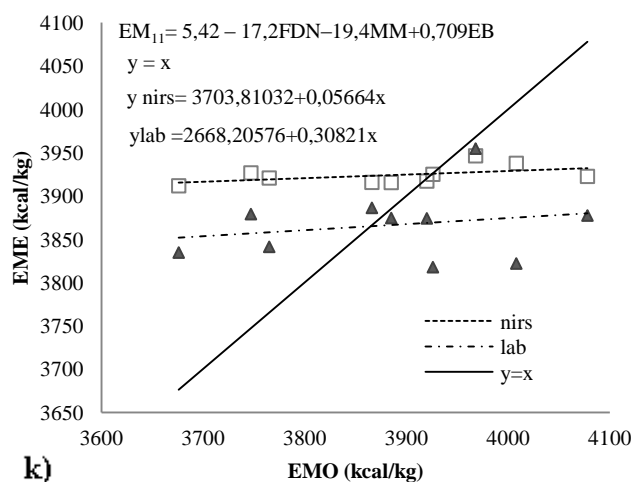
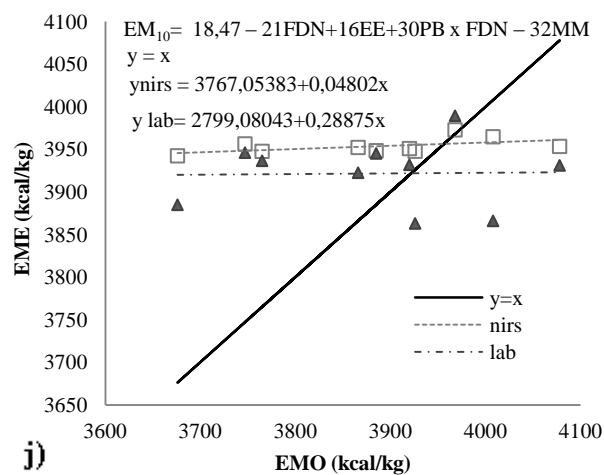
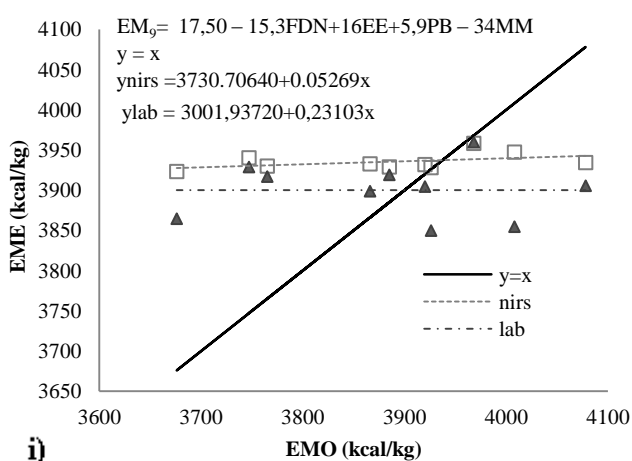
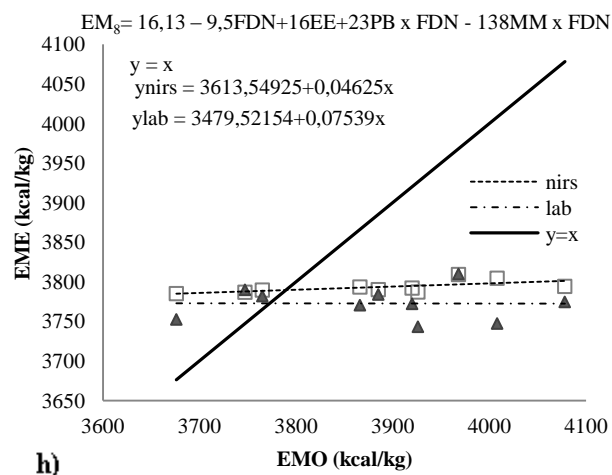
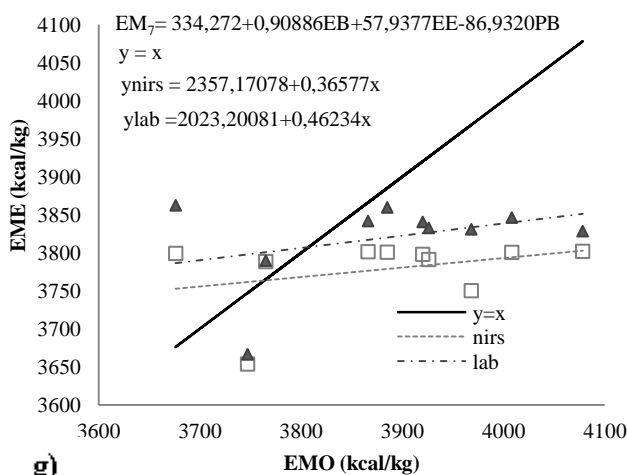


Figura 1. Modelos de regressão ajustados para os valores de energia metabolizável (EM) estimados (EME) pelas equações EM_1 a), EM_2 b), EM_3 c), EM_4 d), EM_5 e), EM_6 f), EM_7 g), EM_8 h), EM_9 i), EM_{10} j) e EM_{11} k) em função dos valores de EM observados (EMO) para os milhos analisados por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e por métodos físico químicos (LAB).

Por apresentar significância dos modelos de regressão ajustados em ambos os métodos de análise (Tabela 5), os valores de EM preditos pela EM₇ ($334,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB$) com o uso do NIRS foram regredidos em função dos valores de EM preditos por esta mesma equação, utilizando os dados de composição química obtidos em laboratório (Figura 2).

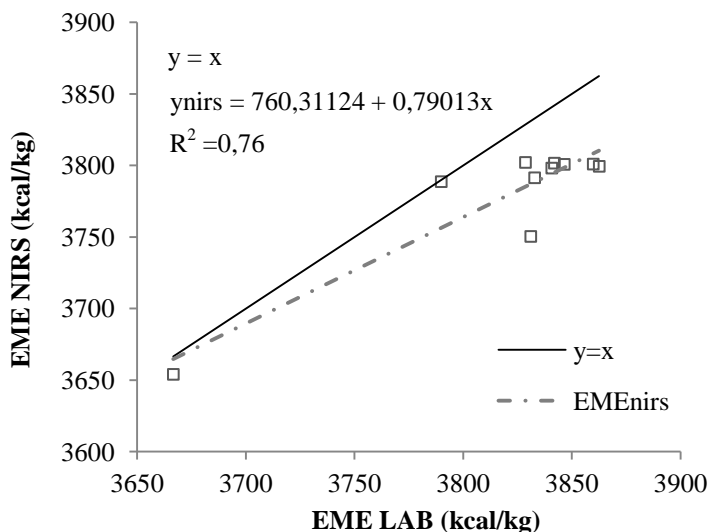


Figura 2 - Modelo de regressão ajustado para os valores de energia metabolizável (EM) estimados (EME) pela equação EM₇ com o uso do (NIRS), em função dos valores estimados por esta mesma equação utilizando os dados de composição química obtidos em laboratório (LAB).

Apesar do alto coeficiente de determinação encontrado ($R^2 = 0,76$), não houve significância para o intercepto da reta ajustada, sendo aceita a hipótese de nulidade $H_0: \beta_0 = 0$, portanto os valores de energia metabolizável preditos utilizando os dados de laboratório não explicaram os valores estimados pelo NIRS ao utilizar a EM₇ para prever os valores de energia metabolizável do milho.

As equações EM₁, EM₂, EM₇ e EM₈ são compostas por até quatro variáveis de composição química do milho, todas elas de fácil determinação, fazendo com que as equações possam ser utilizadas com facilidade e economia (Pozza et al. 2008). Associar a tecnologia NIRS a equações que contenham poucas variáveis é importante, pois facilita a manutenção da robustez e do poder de predição da curva de calibração/predição do NIRS, permitindo ampliar o banco de dados de referência periodicamente.

CONCLUSÕES

As equações de predição $EM_1 = 4334 - 8,1MM + 4,1EE - 3,7FDN$; $EM_2 = 4194 - 9,2MM + 1,0PB + 4,1EE - 3,5FDN$; $EM_7 = 344,272 + 0,90886EB + 57,9377EE - 86,9320PB$ e $EM_8 = 16,13 - 9,5FDN + 16EE + 23PB \times FDN - 138MM \times FDN$ foram as mais adequadas para predizer os valores de energia metabolizável do milho utilizando o NIRS.

REFERÊNCIAS

- Agelet, L. E.; Ellis, D. D.; Duvick, S.; Goggi, A. S.; Hurburgh, C. R.; Gardner, C. A. 2012. Feasibility of near infrared spectroscopy for analyzing corn kernel damage and viability of soybean and corn kernels. *Journal of Cereal Science* 55: 160-165.
- Castilha, L. D.; Pozza, P. C.; Klosowski, Lazzeri, É. S.; D. B.; Pozza, M. S. d. S.; Richart, E.; Nunes, R. V. 2011. Modelos matemáticos para predição dos valores energéticos do milho para suínos. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, Salvador, v.12, n.2, p.456-467.
- Clark, D. H.; Mayland, H. F.; Lamb, R. C. 1987. Mineral Analysis of Forages with near Infrared Reflectance Spectroscopy1. *Agronomy Journal* 79: 485-490.
- Esteves, L. A. C. 2015. Valores energéticos e ajuste de equações de predição da energia metabolizável do milho para leitões. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá. p.40.
- Eyng, C.; R. V. Nunes; Pozza, P. C.; Pozza, M. S. d. S.; Nunes, C. G. V.; Navarini, F. C.; Silva, W. T. M.; Appelt, M. D. 2009. Composição química e valores energéticos de cultivares de milho para aves. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, Salvador, v.10, n.1, p.60-72.
- Ferreira, E. R. A.; Fialho, E. T.; Teixeira, A. S. 1997. Avaliação da composição e determinação de valores energéticos e equação de predição de alguns alimentos para suínos. *Rev. Bras. Zootec.* 26: 514- 523.
- Henz, J. R.; Nunes, R. V.; Pozza, P. C.; Furlan, A. C.; Scherer, C.; Eyng, C.; Silva, W. T. M. d. 2013. Energetic values of different corn cultivar for poultry. Valores energéticos de diferentes cultivares de milho para aves. *Semina : Ciências Agrárias* 34: 2403-2414.
- Kil, D. Y.; Park, C. S.; Son, A. R.; Ji, S. Y.; Kim, B. G. 2014. Digestibility of crude protein and amino acids in corn grains from different origins for pigs. *Animal Feed Science and Technology* 196: 68-75.

- Le Goff, G.; Noblet, J. 2001. Comparative total tract digestibility of dietary energy and nutrients in growing pigs and adult sows. *Journal of animal science* 79: 2418-2427.
- Li, Q.; Zang, J.; Liu, D.; Piao, X.; Lai, C.; Li, D. 2014. Predicting corn digestible and metabolizable energy content from its chemical composition in growing pigs. *Journal of animal science and biotechnology* 5: 11.
- Morgan, C. A.; Whittemore, C. T.; Phillips, P., Crooks, P. 1987. The prediction of the energy value of compounded pig foods from chemical analysis. *Animal Feed Science and Technology* 17: 81-107.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. 2012. Nutrient requirements of swine. 11 ed. Washington, DC: National Academy.
- Noblet, J.; Perez, J. M. 1993. Prediction of digestibility of nutrients and energy values of pig diets from chemical analysis. *Journal of Animal Science* 71.
- Noblet, J.; van Milgen, J. 2004. Energy value of pig feeds: effect of pig body weight and energy evaluation system. *Journal of Animal Science* 82: 229-238.
- Noblet, J.; Fortune, H.; Dupire, C.; Dubois, S. 1993. Digestible, metabolizable and net energy values of 13 feedstuffs for growing pigs: effect of energy system. *Animal Feed Science and Technology* 42: 131-149.
- Pasquetti, T. J.; Pozza, P. C.; Furlan, A. C.; Marcato, S. M.; Castilha, L. D.; Diaz-Huepa, L. M.; Fachinello, M. R.; Tanamati, W. 2015. Adjustment of equations to predict the metabolizable energy of corn for meat type quails. *Semina: Ciências Agrárias* 36: 2861-2870.
- Pekas, J. C. 1968. Versatile Swine Laboratory Apparatus for Physiologic and Metabolic Studies. *Journal of Animal Science* 27:1303-1306.
- Pelizzeri, R. N.; Pozza, P. C.; Oliveira, N. T. E.; Somensi, M. L.; Furlan, A. C.; Neumann, M. E. 2013. Avaliação de modelos de predição da energia metabolizável do milho para suínos. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia* 65: 460-468.
- Pozza, P. C.; Gomes, P. C.; Donzele, J. L.; Rostagno, H. S.; Pozza, M. S. d. S.; Rodrigueiro, R. J. B.; Nunes, R. V. 2008. Determinação e predição dos valores de energia digestível e metabolizável da farinha de vísceras para suínos. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal* 9: 734-742.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. 2014. Vienna: R Foundation for Statistical Computing.

- Rostagno, H. S.; Albino, L. F. T.; Donzele, J. L.; Gomes, P. C.; Oliveira, R. F.; Lopes, D. C.; Ferreira, A. S.; Barreto, S. L. T.; Euclides, F. R. 2011. Tabelas brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais, 3ed, UFV. Viçosa, MG, BR.
- Shenk, J. S.; Westerhaus, M. O.; Workman, J. J. 2007. Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. In: D. A. Burns and E. W. Ciurczak (eds.) Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition. Practical Spectroscopy No. 35. p 347-386. CRC Press.
- Sibbald, I. R. 1982. Measurement of bioavailable energy in poultry feedingstuffs: a review. Canadian Journal of Animal Science 62: 983-1048.