

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Desenvolvimento de modelos NIRS para análise da composição
bromatológica de coprodutos da produção de etanol**

Roselena Sestari

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Engenheira Agrônoma

**Piracicaba
2025**

Roselena Sestari

**Desenvolvimento de modelos NIRS para análise da composição
bromatológica de coprodutos da produção de etanol**

Orientadora:
Prof^a Dr^a **CARLA MARIS MACHADO BITTAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Engenheira Agrônoma

**Piracicaba
2025**

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria, que me ensinou o valor da vida em cada sorriso e em cada ensinamento. Mesmo não estando mais ao meu lado fisicamente, você se tornou o meu anjo da guarda que guia meu caminho. Dedico a você, com a certeza de que o amor é eterno.

À minha família adotiva, Celio, Graciana, Tamiris, David, Naiara e Alice, que me deu uma segunda chance de vida e não mediu esforços para me apoiar em qualquer situação. Dedico a vocês este trabalho, pois me mostraram o valor do laço de amor e da construção familiar. Com profunda gratidão, celebro com vocês a realização de um sonho.

Ao Luiz Vicente de Souza Queiroz e a Ermelinda Ottoni de Souza Queiroz, cuja visão e dedicação tornaram possível a existência da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, me permitindo o privilégio de nela estudar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me conduzido ao longo da graduação, dando-me força, sabedoria e coragem, tornando possível cada conquista até aqui;

À República REBOQ, lugar onde criei laços e vivi momentos de alegrias e dificuldades, cujas amizades levarei comigo por toda a vida;

À minha amiga Laura de Lima Landucci (Resbolá) e sua família, pelo companheirismo, acolhimento, apoio e incentivo ao longo de toda a jornada universitária;

Aos meus amigos de estudo e de vida que fiz durante minha jornada acadêmica, agradeço pelos momentos de parceria nas pesquisas, nos momentos de lazer e risadas, que fizeram com que os semestres se tornassem mais leves;

Ao Clube de Práticas Zootécnicas (CPZ), pelos ensinamentos compartilhados, no qual pude assimilar a teoria à prática;

Aos meus orientadores Prof^a Dr^a Carla Maris Machado Bittar e ao João Pedro Monteiro do Carmo, pela disposição em compartilhar ensinamentos e exemplo de dedicação, que foram essenciais para a conclusão deste trabalho;

À equipe ESALQLAB – Laboratório de Bromatologia da ESALQ, pela confiança no meu trabalho e por compartilharem comigo momentos que contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Objetivos gerais	14
1.2. Objetivos específicos	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Criação de bovinos no Brasil.....	17
2.2. Coprodutos do etanol	19
2.3. Processamento do grão na destiladora.....	20
2.4. Composição nutricional dos coprodutos do etanol.....	22
3. ESPECTROSCOPIA REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)	27
3.1. Análise NIRS para o coproduto do etanol de milho.....	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1. Coleta e preparo das amostras	37
4.2. Análises químicas	37
4.3. Aquisição dos espectros NIRS.....	37
4.4. Validação dos modelos	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Perfil nutricional das amostras do coproduto de etanol do milho	41
5.3. Linhas espectrais	44
5.4. PCA espectral dos coprodutos do etanol.....	46
5.5. Calibração.....	48
5.6. Validação.....	50
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS.....	54

RESUMO

Desenvolvimento de modelos NIRS para análise da composição bromatológica de coprodutos da produção de etanol

O Brasil é líder global na pecuária, mas os altos custos com alimentação animal, que podem atingir até 80% da despesa total em sistemas intensivos, demandam a busca por alternativas economicamente viáveis. Nesse cenário, os coprodutos de etanol (DDG - Grão seco de destilaria, DDGS - Grão seco de destilaria com solúveis, WDG - Grão úmido de destilaria, WDGS - Grão úmido de destilaria com solúveis), se consolida como uma estratégia crucial para otimizar os custos. No entanto, a elevada variabilidade química destes coprodutos em matéria seca (MS), matéria mineral (MM), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro livre de cinzas (FDNom), fibra em detergente ácido (FDA) e proteína bruta (PB), pode representar um desafio para a formulação de dietas mais precisas. Embora, a análise química seja um método de referência, ela é lenta, destrutiva e de alto valor, inviabilizando o controle de qualidade rápido e rotineiro dos lotes presentes nas indústrias e fazendas. O presente trabalho teve como objetivo superar essa limitação, com o desenvolvimento e validação de modelos de calibração utilizando a Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS), uma técnica, rápida, não destrutiva e de baixo custo operacional para a predição precisa da composição bromatológica dos coprodutos do etanol. Para a análise, utilizou-se 124 amostras que foram submetidas a análise química para determinação dos parâmetros das variáveis de interesse (MS, MM, EE, FDNom, FDA e PB) e os espectros do NIRS foram obtidos na faixa de 1100 a 2500 nm e a resolução final foi de 2 nm. O modelo de calibração foi construído utilizando a Mínimos Quadrados Parciais (PLS), que alcançaram resultados promissores, porém limitados. Somente na MM e PB o modelo desenvolvido foi aplicado e acurado, e no parâmetro de melhor desempenho (MM e PB), foi o mais robusto apresentando o Coeficiente de Determinação em validação cruzada (R^2_{cv}) de 0,96 e um erro Padrão de Predição (RMSEP) de 0,99, valores que indicam alta acurácia. Para as demais variáveis os modelos obtiveram um desempenho insatisfatório. Portanto, a aplicação do NIRS é uma ferramenta viável, precisa e eficiente para a determinação da MM e PB nos coprodutos do etanol de milho, contribuindo na eficiência da formulação de dietas seguras. Contudo, como sugestão para futuros estudos, recomenda-se a expansão dos bancos de dados para obter maior representatividade das amostras e o aumento da heterogeneidade se torna crucial para alcançar robustez nos modelos e maior acurácia e confiabilidade para a predição dos resultados.

Palavras-chave: Coproduto, Bromatologia, Calibração, NIRS

ABSTRACT

Development of NIRS models for the bromatological composition analysis of ethanol production coproducts

Brazil holds a global leadership position in cattle farming. However, the high costs associated with animal feed, which can reach up to 80% of the total expenditure in intensive systems, necessitates the search for economically viable alternatives. In this scenario, ethanol coproducts (DDG - Dried Distillers Grains, DDGS - Dried Distillers Grains with Solubles, WDG - Wet Distillers Grains, and WDGS - Wet Distillers Grains with Solubles) are consolidated as a crucial strategy for cost optimization. Nevertheless, the high chemical variability of these coproducts in terms of dry matter (DM), ash, ether extract (EE), neutral detergent fiber free of ash (aNDFom), acid detergent fiber (ADF), and crude protein (CP) can pose a challenge for precise diet formulation. Although wet chemistry analysis is the reference method, it is slow, destructive, and high-cost, making quick and routine quality control of batches on farms and in industries impractical. The present study aimed to overcome this limitation by developing and validating calibration models using Near-Infrared Spectroscopy (NIRS), a rapid, non-destructive, and low-cost operational technique, for the accurate prediction of the bromatological composition of ethanol coproducts. For the analysis, 124 samples were used. They were submitted to chemical analysis for the determination of the variables of interest (DM, ash, EE, aNDFom, ADF, and CP), and NIRS spectra were obtained in the range of 1100 to 2500 nm with a final resolution of 2 nm. The calibration models were built using the Partial Least Squares (PLS) regression method, which yielded promising yet limited results. The developed model was only applicable and accurate for ash and CP. For the parameter with the best performance (ash and CP), the model was the most robust, presenting a Coefficient of Determination in cross validation (R^2_{cv}) of 0.96 and a Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) of 0.99, values that indicate high accuracy. For the remaining variables, the models obtained unsatisfactory performance. Therefore, the application of NIRS is a viable, precise, and efficient tool for the determination of ash and CP in corn ethanol coproducts, contributing to the efficiency of formulating safe diets. However, as a suggestion for future studies, the expansion of the databases is recommended to obtain greater sample representativeness, as increased heterogeneity is crucial to achieve model robustness and greater accuracy and reliability for the prediction of all bromatological components.

Keywords: Co-product, Bromatology, Calibration, NIRS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do efetivo bovino (milhões de cabeças).....	17
Figura 2 - Efetivo de bovinos em cinco principais Unidades da Federação e municípios produtores.....	19
Figura 3 - Processo de extração de etanol a partir do milho e coprodutos gerados (DDG, DDGS, WDG e WDGS).....	22
Figura 4 - Variação cromática em coprodutos do etanol.....	25
Figura 5 – Espectro Eletromagnético com destaque para a região do NIR.....	28
Figura 6 – Processo de interação do NIRS com a amostra.....	29
Figura 7– Fluxograma detalhado para o desenvolvimento e validação de modelos de calibração NIRS.....	32
Figura 8 - Cálculo do Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC - <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>).....	33
Figura 9– Cálculo do Raiz Quadrada do Erro Padrão de Validação (RMSEP - <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>).....	34
Figura 10 – Cálculo do Razão de Desvio de Performance (RPD - <i>Ratio of Performance to Deviation</i>).....	35
Figura 11 – Cálculo da razão de Razão de Intervalo de Erro (RER - <i>Error Interval Ratio</i>).....	35
Figura 12 – Mapa do Brasil representando a quantidade de amostras de coprodutos de etanol utilizadas no projeto.....	41
Figura 13 – Histograma da distribuição das amplitudes dos valores das variáveis bromatológicas dos coprodutos do etanol.....	44
Figura 14 – Espectros brutos das 124 amostras dos coprodutos do etanol na região de 1100 a 2500 nm.....	45
Figura 15 – Espectros de 124 amostras de coprodutos do etanol usando Correção Multiplicativa de Sinal (MSC - <i>Multiplicative Signal Correction</i>).....	46
Figura 16 – Análise da Análise de Componentes Principais (PCA <i>Principal Component Analysis</i>) dos coprodutos do etanol.....	47
Figura 17 – Representação gráfica calibração de modelos quimiométricos para a caracterização das variáveis do coproduto do etanol.....	49

Figura 18 – Representação gráfica validação de modelos quimiométricos para a caracterização das variáveis do coproduto do etanol.....51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição bromatológica média dos coprodutos do etanol.....	23
Tabela 2 – Composição bromatológica do coproduto de etanol.....	42
Tabela 3 – Resultados da avaliação dos modelos de calibração e da validação cruzada para a caracterização bromatológicas dos coprodutos do etanol.....	48
Tabela 4 – Resultados da validação dos modelos para a caracterização bromatológica dos coprodutos do etanol.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MS	Matéria seca
MM	Matéria mineral
PB	Proteína Bruta
EE	Extrato etéreo
FDN	Fibra em detergente neutro
FDNom	Fibra em detergente neutro livre de cinzas
FDA	Fibra em detergente ácido
NIRS	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared Spectroscopy</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura e Pecuária
DDG	Grão seco de destilaria (<i>Dried Distillers Grains</i>)
DDGS	Grão seco de destilaria com solúveis (<i>Dried Distillers Grains with Solubles</i>)
WDG	Grão úmido de destilaria (<i>Wet Distillers Grains</i>)
WDGS	Grão úmido de destilaria com solúveis (<i>Wet Distillers Grains with Solubles</i>)
HPDDG -	Grãos secos de destilaria de alta proteína (<i>High Protein Dried Distillers Grains</i>)
DFS	Fibra seca com solúveis (<i>Dry Fiber with Solubles</i>)
CO ₂	Dióxido de carbono
UNEM	União Nacional dos Produtores de Etanol de Milho
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PNDR	Proteína não degradada no rúmen
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Component Analysis</i>)
OH	Grupo hidroxilas
N-H	Grupo amina
C-H	Grupo metila
C=O	Grupo carbonila
S-H	Grupo sulfidril
MSC	Correção Multiplicativa de Sinal (<i>Multiplicative Signal Correction</i>)
SNV	Varição Padrão Normal (<i>Standard Normal Variate</i>)
PCR	Regressão de Componentes Principais (<i>Principal Component</i>

Regression)

MLR	Regressão Linear (Múltipla <i>Múltiple Linear Regression</i>)
PLS	Mínimos Quadrados Parciais (<i>Partial Least Squares</i>)
VL	Variáveis latentes
RMSEC	Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração (<i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Padrão de Validação (<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
RMSECV	Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>)
DP	Desvio Padrão amostral
RPD	Razão de Desvio de Performance (<i>Ratio of Performance to Deviation</i>)
RER	Razão de Intervalo de Erro (<i>Error Interval Ratio</i>)
R ²	Coeficiente de Determinação (<i>Coefficient of determination</i>)
R ² cv	Coeficiente de Determinação da Validação Cruzada (<i>R² cross validation</i>)
R ² c	Coeficiente de Determinação da calibração (<i>R² for calibration</i>)
R ² v	Coeficiente de Determinação da validação (<i>R² for validation</i>)
N	Nitrogênio
*	Multiplicação

1. INTRODUÇÃO

A nutrição animal é essencial para o desempenho adequado dos animais, garantindo tanto seu bem-estar quanto a eficiência produtiva. O Brasil, com um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, registrou 238,6 milhões de cabeças em 2023, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), consolidando sua posição como líder global na pecuária. Nesse contexto, a alimentação representa uma das principais despesas para o pecuarista, podendo atingir até 70% a 80% do custo total, principalmente em sistemas intensificados de produção (Goes; Silva; Souza, 2013).

Diante desse cenário, uma das estratégias viáveis para reduzir os custos com alimentação animal, especialmente em sistema intensivo, é o aproveitamento de coprodutos da indústria na dieta dos animais (Ferreira; Urbano, 2013). Entre essas alternativas sustentáveis, destaca-se a produção de biodiesel, que gera coprodutos com alto valor nutricional para a alimentação animal, reduzindo custos e promovendo uma economia mais eficiente e integrada (Abdalla *et al.*, 2008). A maioria desses coprodutos é originada da utilização do milho (*Zea mays* L.) como matéria-prima para a produção de etanol.

A produção desses coprodutos, tanto pela via convencional quanto pela extração da fibra antes da fermentação, resulta em uma variedade de materiais com potencial para serem incorporados à dieta dos ruminantes. Entre esses materiais, destacam-se o grão seco de destilaria (DDG - *Dried Distillers Grains*), o grão úmido de destilaria (WDG - *Wet Distillers Grain*), o grão seco de destilaria com solúveis (DDGS - *Dried Distillers Grains with Solubles*) e o grão úmido de destilaria com solúveis (WDGS - *Wet Distillers Grains with Solubles*). Segundo a União Nacional dos Produtores de Etanol de Milho (UNEM), a produção brasileira de DDG deve atingir cerca de 4 milhões de toneladas na safra 24/25, consolidando sua relevância no setor.

A composição dos coprodutos pode apresentar variações significativas, dependendo da sua origem, do lote de produção e até mesmo dentro de um mesmo lote. Essa inconsistência dificulta o balanceamento adequado da dieta, comprometendo a precisão no atendimento das exigências nutricionais do gado (Weiss; St-Pierre, 2024). Para enfrentar esse desafio, a análise de alimentos é essencial, permitindo monitorar a qualidade e garantir a formulação de dietas mais precisas. O conhecimento do valor nutritivo dos alimentos, diretamente influenciado

por sua composição química e digestibilidade, é essencial para embasar práticas de manejo que otimizem a produção animal (Genro, 2012; Fontaneli *et al.*, 2012).

Diversos parâmetros são utilizados para avaliar a qualidade dos coprodutos, dependendo de sua natureza e finalidade de uso. Os principais são matéria seca (MS), matéria mineral (MM), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), lignina, digestibilidade e entre outros. A análise química tradicional é amplamente empregada para a determinação desses componentes, mas apresenta custos elevados, o uso de reagentes, requer um período prolongado para obtenção dos resultados e normalmente envolve métodos destrutivos (Rivera Rivera; Alba Maldonado, 2017).

Como alternativa, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS – *Near Infrared Spectroscopy*) tem se destacado como um método rápido, custo-efetivo e não destrutivo, permitindo análises multiparamétricas e com menor impacto ambiental, já que dispensa o uso de reagentes químicos (Arzani *et al.*, 2015). O NIRS é uma técnica analítica que utiliza a radiação infravermelha próxima para medir a absorção de diferentes comprimentos de onda, proporcionando informações indiretas sobre a composição química dos materiais, como a concentração de proteína, umidade, lipídios e fibra, entre outros. A análise NIRS é especialmente importante para coprodutos como o do etanol, pois facilita a avaliação rápida e precisa de suas características nutricionais, contribuindo para o balanceamento eficiente das dietas e a otimização dos custos de alimentação (Evangelista; Basiricò; Bernabucci, 2021).

1.1. Objetivos gerais

Desenvolver e validar modelos utilizando espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), com aplicação da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para a predição dos teores de matéria seca (MS), matéria mineral (MM), extrato etéreo (EE), fibra em detergente neutro livre de cinzas (FDNom), fibra em detergente ácido (FDA) e proteína bruta (PB) em amostras de coprodutos da produção de etanol a partir do milho.

1.2. Objetivos específicos

Obter amostras de coprodutos da produção de etanol a partir do milho representativas das variações de processo e origem e caracteriza-los

nutricionalmente.

Calibrar e validados modelos multivariados para cada uma das variáveis analisadas, com o objetivo de desenvolver modelos acurados e robustos, com alta aplicabilidade prática na caracterização de coprodutos do milho utilizados na nutrição animal.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Criação de bovinos no Brasil

O gado foi introduzido pelos portugueses no início da colonização, especificamente no século XVI, na Bahia, trazendo a raça zebuína (*Bos indicus*), proveniente de Cabo Verde. Esses animais eram utilizados inicialmente como força de tração nos engenhos de cana-de-açúcar. Com o passar do tempo, essa prática passou a representar um problema para os produtores, já que a criação dos animais ocupava áreas destinadas à monocultura da cana-de-açúcar (Rocha *et al.*, 2025).

Na época, a pecuária exigia grandes áreas de pastagem, o que levou à expansão para o interior do país. Essa dinâmica tornou a atividade pecuária de suma importância para a colonização da região Centro-Oeste e do interior do Nordeste brasileiro (Figura 1) (PROCREARE_WP, 2017).

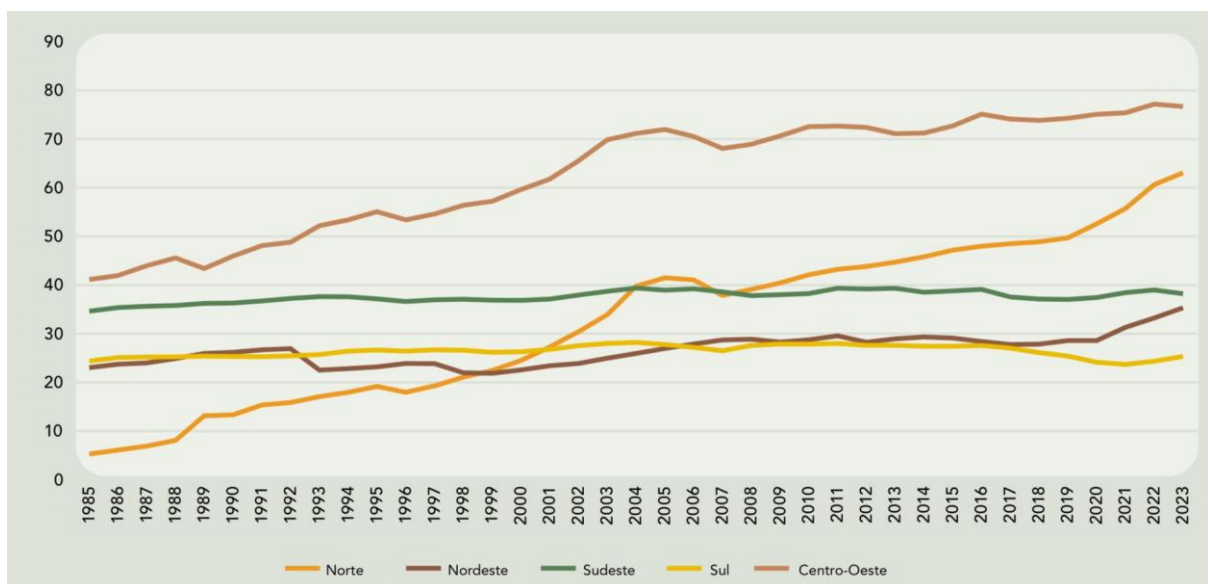


Figura 1 - Evolução do efetivo bovino (milhões de cabeças)

Fonte: IBGE (2023)

O Brasil conta com um território de cerca de 8,5 milhões de quilômetros quadrados (851,04 milhões de hectares) (IBGE, 2023), sendo que, desse total, aproximadamente 164 milhões de hectares ou 60% da área agropecuária são majoritariamente ocupados pela pecuária, enquanto o restante é destinado a grandes culturas, como soja e cana-de-açúcar. Trata-se de um crescimento de 79% em relação aos 92 milhões de hectares ocupados em 1985, segundo o MapBiomass (2024).

A criação de bovinos pode ser realizada de acordo com os objetivos do produtor. A pecuária de corte, por exemplo, está presente em todos os estados brasileiros e é caracterizada pela forte dependência de pastagens. O rebanho é majoritariamente constituído por raças zebuínas, devido à sua melhor adaptação ao clima tropical do país. O objetivo principal é a produção de carne e seus derivados para o consumo, e essa atividade é dividida em três fases: cria, recria e terminação ou engorda (Ferraz; Felício, 2010).

Além disso, a pecuária leiteira também está distribuída por todo o território nacional, apresentando grande heterogeneidade em seu processo produtivo, seja na forma de leite condensado, leite em pó, leite *in natura*, queijos, manteiga ou proteína isolada, tanto em relação às técnicas utilizadas quanto ao tipo de rebanho e de produtores envolvidos (Stock *et al.*, 2011; PROCREARE_WP, 2017).

Quanto aos sistemas de produção, os animais podem ser criados de forma extensiva, semi-intensiva ou intensiva. O sistema extensivo é o mais comum no país, abrangendo cerca de 90% da produção. Nele, o gado é criado solto em áreas pouco tecnificadas, sendo necessária a suplementação alimentar, uma vez que o pasto não oferece todos os nutrientes essenciais à nutrição adequada do rebanho. No sistema semi-intensivo, os animais também são criados soltos, porém com maior investimento por parte do produtor em genética e manejo. A alimentação baseia-se em pastagens com suplementação mineral. Já no sistema intensivo, os animais são mantidos em confinamento, em pequenas áreas, com uso de técnicas mais avançadas de manejo.

A dieta é composta por volumosos, concentrados e grãos, visando à maior rentabilidade da produção (Euclides Filho, 2000; Revista Agropecuária, 2019).

O rebanho bovino brasileiro é uma peça fundamental para a economia do país. Segundo o IBGE (2023), o Brasil registrou um dos maiores rebanhos do mundo, com cerca de 238,6 milhões de cabeças. Cinco Estados concentram 52% do rebanho nacional: Mato Grosso, Pará, Goiás, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. Entre os municípios, São Félix do Xingu, no Pará, lidera o *ranking* em número de bovinos (Figura 2).

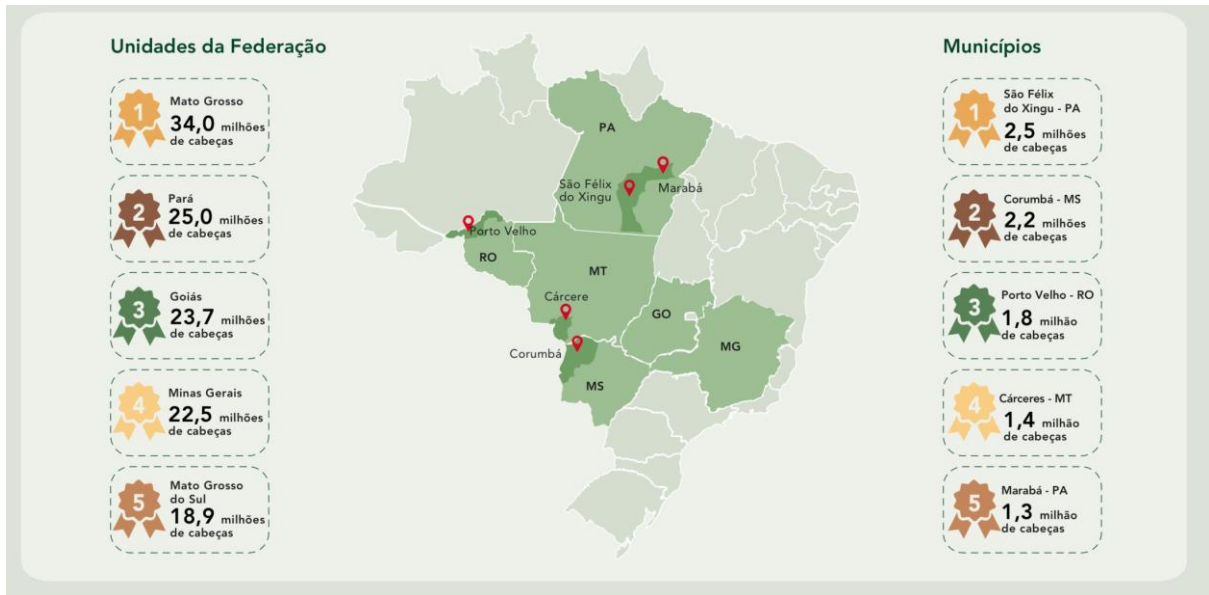


Figura 2 - Efetivo de bovinos em cinco principais Unidades da Federação e municípios produtores

Fonte: IBGE (2023)

Em suma, conhecer as características do rebanho de bovino no Brasil é essencial para o planejamento estratégico, a promoção da sanidade animal e o fortalecimento do comércio internacional da pecuária nacional. Nos últimos anos, a criação de gado tem se tornado uma atividade cada vez mais complexa, embora os avanços tecnológicos ainda estejam concentrados em uma parcela restrita dos estabelecimentos. O setor pecuário apresenta-se dividido entre modelos de produção tradicionais, com baixa adoção de práticas técnicas, e sistemas modernos, caracterizados pelo uso intensivo de tecnologias e manejo especializado.

2.2. Coprodutos do etanol

No Brasil, o etanol de milho começou a ser produzido na entressafra da cana-de-açúcar, em 2012, no Mato Grosso, e desde então vem sendo estudado e utilizado na alimentação animal. Inicialmente, a produção foi realizada por usinas que utilizam o milho em conjunto com a cana-de-açúcar (usinas flex), mas a primeira usina a produzir etanol exclusivamente de milho foi inaugurada em 2017, também no Mato Grosso (Rosseto *et al.*, 2017; Udop, 2024).

Nos dias atuais, o país é terceiro maior produtor mundial de milho, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China. Em 2024/25, o país colheu cerca de 126 milhões de toneladas de milho, representando 10% da produção global,

segundo o Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA, 2024).

No ano de 2024, o país produziu cerca de 4,1 milhões de toneladas de DDG/DDGS, e o mercado doméstico ainda é o principal destino, com 70% do consumo atendendo a criações de aves (carne e ovos), suínos, bovinos e outras categorias, tendo o restante se dividindo entre o consumo humano (milho verde, canjica, pipoca e pamonha, entre outros) e a indústria (fubá, farinha, amido, óleo e etanol, entre outros produtos e derivados) (UNEM, s.d.; EMBRAPA, 2024).

A exportação desse coproduto é uma estratégia tanto para dar vazão ao excedente produzido quanto para estabelecer o produto nacional no mercado internacional, agregando valor ao DDG/DDGS. Atualmente, o Brasil exporta DDG/DDGS para 36 países, e o Vietnã é o principal comprador do produto nacional. No ano de 2025, o país asiático comprou cerca de 30% do total exportado. A Turquia foi o segundo maior parceiro, com a aquisição de 108,743 mil toneladas, o equivalente a 22% das vendas, e a Nova Zelândia representou 16%, com a compra de 73,518 mil toneladas entre janeiro e julho, ficando em terceiro lugar (UNEM, s.d.).

Essa indústria cresce e estimula vários elos da cadeia produtiva, gerando renda, empregos e agregando valor com a produção de etanol e outros produtos, como óleo de milho, DDG e DDGS, sendo os dois últimos coprodutos ricos em fibras e proteínas para a produção de ração animal (EMBRAPA, 2024).

2.3. Processamento do grão na destiladora

Para a produção de etanol a partir do milho, todo o grão é moído e fermentado para converter a maior parte do amido em etanol e dióxido de carbono (CO₂) (Figura 3) (Li *et al.*, 2012). O grão pode ser processado e dividido em duas formas principais, sendo a moagem úmida, que consiste na separação do amido, gérmen e fibra, resultando na farinha de glúten de milho e no WDG ou grãos úmidos de destilaria, sem solúveis ou moagem a seco, que corresponde a cerca de 70% da produção de etanol. Esta última consiste em seis etapas principais, sendo elas a moagem, cozimento, liquefação, sacarificação, fermentação e separação, dando origem ao DDG contendo cerca de 10% a 12% de umidade, tendo vida útil longa, diferente do coproduto úmido (Neto, 2018).

Durante a fermentação, é adicionada à mistura a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, levedura mais utilizada na fabricação de alimentos fermentados, é usado na produção de vinhos, pão (levedura de padeiro) e bebidas alcoólicas (levedura de

cerveja), em um processo semelhante ao da indústria cervejeira. Nessa etapa, ocorre a quebra da glicose pela ação da levedura, com a transformação em etanol e liberação de CO₂. Além da conversão da glicose, a levedura contribui para a redução dos teores de micotoxinas presentes na matéria-prima, melhorando a qualidade do produto final (Alves *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2008; Liu, 2011; Erickson *et al.*, 2010, Lee *et al.*, 2022).

Após a fermentação, o processo segue para a destilação e centrifugação, separando o resíduo leve do resíduo pesado. O resíduo leve, também chamado de vinhaça (utilizada como adubo orgânico) composto hidrossolúvel, passa por evaporação, produzindo um xarope com cerca de 50% de umidade. Esse xarope é acrescido aos sólidos provenientes da centrifugação e, após a secagem, dá origem aos grãos secos de destilaria com solúveis ou DDGS (Buosi; Dian, 2014; Silva; Peres Netto; Scussel, 2016). Esse coproduto concentra os resíduos dos componentes do milho, como proteínas, lipídeos e minerais (Veracini *et al.*, 2013). O resíduo pesado dá origem ao WDGS, que também pode ser submetido à secagem, resultando em grãos destilados secos. Muitas empresas realizam a secagem conjunta do resíduo pesado com os sólidos da centrifugação, buscando maior rendimento na produção de DDGS (Alves *et al.*, 2012; Liu, 2011).

Contudo, a utilização do WDGS seu uso é limitado por conta desse alto teor de umidade (cerca de 70% de umidade). Essa alta umidade tem grande impacto no transporte, pois pode afetar sua qualidade, conseqüentemente inviabiliza seu uso em confinamentos localizados a longas distâncias do local de produção. Além disso, o armazenamento do WDG também é dificultado por essa característica, caso seja mantido exposto, sua vida útil dura em torno de 4 dias. Para que tenha maior durabilidade, é necessário que seja ensilado (Neto, 2018).

O aproveitamento de coprodutos como DDG, DDGS e WDGS é considerado uma prática sustentável, pois valoriza resíduos da produção de etanol e reduz impactos ambientais. Esses ingredientes são altamente energéticos e proteicos, sendo alternativas viáveis ao uso de farelos mais caros, como os de soja ou algodão (Erickson *et al.*, 2010).

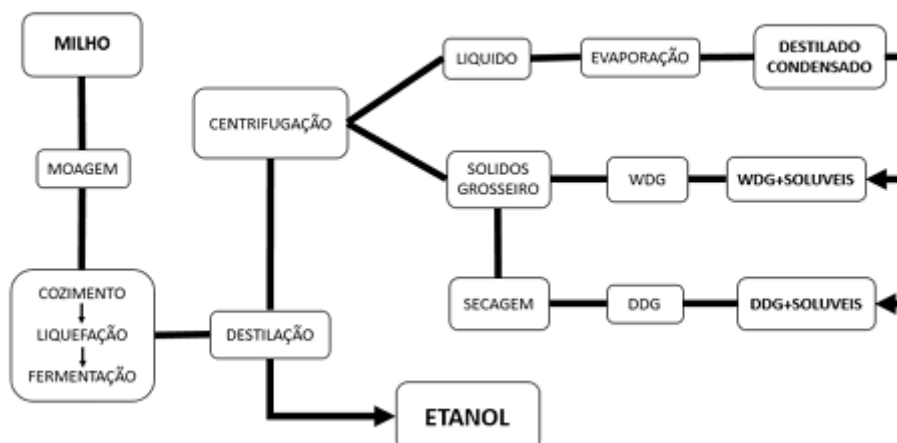


Figura 3 - Processo de extração de etanol a partir do milho e coprodutos gerados (DDG, DDGS, WDG e WDGS)

Fonte: Adaptado Macdonalds (2018) por Antunes (2020)

2.4. Composição nutricional dos coprodutos do etanol

A composição nutricional dos coprodutos do etanol pode variar significativamente, pois é influenciada pelo tipo de grão utilizado, pela eficiência da fermentação e pelas práticas operacionais de cada unidade produtora de etanol, além da variação ao longo do tempo dentro de uma mesma destilaria. (Tjardes; Wright, 2002; Third Edition T Third Edition Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS) A guide to, [s.d.]).

Embora as especificações de nutrientes fornecidas pelas fábricas possam ser úteis, é imperativo salientar que, muitas vezes, representam apenas estimativas da composição real. O procedimento ideal seria fazer uma análise bromatológica da composição dos coprodutos do etanol (Tjardes; Wright, 2002).

Por esse motivo, é fundamental que o coproduto seja objeto de estudos constantes, analisando-se amostras provenientes de diferentes fornecedores, com o objetivo de alcançar uma qualidade nutricional consistente, consolidando-o um ingrediente confiável para a formulação de dietas animais (Rania Marie Buenavista; Kaliramesh Siliveru; Zheng, 2021).

Para fins de formulação e comparação entre os coprodutos, a Tabela 1 espelha a composição bromatológica média das variáveis analisadas, com base nas referências do Nasem 2016.

Tabela 1 – Composição bromatológica média dos coprodutos do etanol

Itens	DDG	DDGS	WDG	WDGS
MS, %	88 - 90	88 - 90	30 - 45	30 - 45
PB, %MS	27 - 31	28 - 32	28 - 32	29 - 33
EE, %MS	6 - 9	8 - 12	6 - 9	8 - 12
FDN, %MS	40 - 50	35 - 45	40 - 50	35 - 45
S, %MS	0,6 - 0,7	0,6 - 0,7	0,6 - 0,7	0,6 - 0,7

MS: matéria seca; PB: proteína bruta; EE: extrato etéreo; FDN: fibra em detergente neutro, DDG: grão seco de destilaria; DDGS: grão seco de destilaria com solúveis; WDG: grão úmido de destilaria e WDGS: grão úmido de destilaria com solúveis.

Fonte: Adaptado Nasem (2016)

Conforme os dados da Tabela acima, permite identificar as distinções cruciais, sendo a principal o teor de MS, variação fundamental para o cálculo de inclusão na dieta animal, além de determinar o custo de transporte e o prazo de armazenamento (Buckner *et al.*, 2008). Outrossim, sobre a base da MS, a reinclusão dos solúveis condensados presentes no DDGS e WDGS, confere aos coprodutos um ligeiro aumento nos teores de PB e EE.

O DDG é rico em proteína *by-pass*, também conhecida como proteína não degradada no rúmen (PNDR), característica desejável quando se busca maximizar o peso nos animais. Isso ocorre, devido que esse tipo de proteína aumenta a quantidade de proteína metabolizável disponível para o animal. Essa propriedade é possível devido ao processamento do grão, no qual o glúten não é removido (Reis; Eliéder Prates Romanzini, 2020; Stock *et al.*, 2000).

Em animais jovens, que ainda estão em fase de crescimento, é essencial oferecer uma dieta com maior teor proteico em comparação a outras fases da vida. Nessa etapa, o organismo demanda maior quantidade de aminoácidos essenciais, aqueles que não são produzidos pelo próprio corpo do animal, sendo, portanto, indispensável fornecê-los por meio da alimentação (Hoffmann, 2019).

Devido à conversão do amido em etanol, o conteúdo de amido residual no DDG é bastante reduzido (entre 2% e 5%), o que contribui para a diminuição do risco de acidose ruminal em sistemas de confinamento. Além disso, o DDGS possui teores elevados de FDN, PB e EE, conforme a Tabela 1, o que permite a redução da quantidade de forragem na dieta quando são utilizadas proporções superiores a 20%

na MS (Klopfenstein; Erickson; Bremer, 2008).

No entanto, no DDGS pode apresentar teor elevado de enxofre (S) variando entre 0,3% e 1,0% da MS podendo ultrapassar 1,5% dependendo do processo com o uso do ácido sulfúrico no processo da fermentação do etanol (Lin *et al.*, 2012; Cunha *et al.*, 2020). No rúmen o excesso de enxofre na dieta pode elevar a concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) que pode reduzir a eficiência ruminal e causar distúrbios neurológicos como a polielofalomania (Smith; Johnson, 2015). Na indústria brasileira o uso do ácido é menor, produzindo esse coproduto com menor teor de S, sendo a concentração máxima em dietas de bovinos 0,4% da dietal total, porém o monitoramento dessas concentrações é fundamental (NRC, 2016).

Tanto o DDGS quanto o WDGS apresentam maior teor proteico do que o milho, o que impede sua substituição direta por este cereal. O excesso de proteína bruta na dieta, por sua vez, é indesejável, pois exige maior gasto energético por parte do animal para a síntese e excreção de ureia pela urina (Medeiros; Marino, 2015). Ainda assim, tanto o DDG quanto o WDG apresentam alta digestibilidade, o que os torna atrativos como substitutos de ingredientes tradicionais e geralmente mais caros, como os farelos de soja e de algodão (Reis; Eliéder Prates Romanzini, 2020).

Outro aspecto importante relacionado à qualidade nutricional do DDG é o controle de temperatura durante o processo industrial. A exposição prolongada ao calor ou excesso de açúcar pode resultar na Reação de Millard (reação de escurecimento), que torna parte do carboidrato e proteína indisponível para o animal. Se o produto tiver sido queimado no processo de fabricação, ele será consideravelmente mais escuro e terá odor de melaço queimado, o que reduz seu valor econômico por diminuição da energia e proteína disponíveis (Tjards; Wright, 2002).

A intensidade da cor do DDGS está relacionada com a composição de alguns aminoácidos. As cores mais claras apresentam maior conteúdo de lisina que as amostras mais escuras (Long *et al.*, 2013).

Geralmente os coprodutos de destilaria de milho devem ter uma cor brilhante de dourado ao marrom e ter cheiro parecido com cerveja (Figura 4) (Tjardes; Wright, 2002).



Figura 4 – Variação cromática em coprodutos do etanol

Fonte: Elaborado pela autora (2025)

O adequado controle térmico, portanto, garante que a proteína presente no DDG seja mais bem aproveitada pelos animais, representando um ponto crítico de atenção para a qualidade do produto.

3. ESPECTROSCOPIA REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

A radiação no infravermelho próximo (NIR) foi descoberta por volta do ano de 1800 pelo cientista inglês Frederick Herschel. Durante um experimento que investigava a contribuição individual das cores pela decomposição da luz branca com o uso de alta temperatura, ele observou radiação invisível com maior poder de aquecimento, além do espectro visível (Pasquini, 2003). Contudo, o desenvolvimento de aplicações analíticas para o NIR demorou quase um século e meio. Esse atraso deveu-se, principalmente, à baixa seletividade dos espectros de absorção obtidos, frequentemente descritos pelos espectroscopistas como complexos e de difícil interpretação, em razão da intensa sobreposição de bandas (Pasquini, 2003).

O desenvolvimento do NIR como ferramenta analítica consolidou-se a partir de bases teóricas e avanços tecnológicos. Embora os fundamentos da análise de dados multivariados (como a Análise de Componentes Principais ou *Principal Component Analysis* – PCA, de Hotelling) e o agrupamento de dados (como a abordagem de Mahalanobis) tenham surgido no início da década de 1930 (Burns; Ciurzak, 2008), o interesse da comunidade científica pela técnica foi realmente despertado somente na década de 1960. Este marco ocorreu quando Karl H. Norris demonstrou a aplicabilidade do equipamento para caracterizar produtos agrícolas. A partir de então, a tecnologia evoluiu rapidamente, impulsionada pela modernização computacional e o desenvolvimento de softwares quimiométricos (Pasquini, 2018). Foi somente na década de 1980 que a quimiometria possibilitou o desenvolvimento de trabalhos mais consistentes (Pasquini, 2003), conferindo à tecnologia ampla aceitação na indústria, agricultura e farmácia.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho encontra-se entre a luz visível e as micro-ondas, sendo classicamente subdividida em infravermelho próximo (NIR), médio e distante (Figura 5). A região do NIR, que é o foco da técnica, compreende o intervalo entre 780 e 2526 nm do espectro, de acordo com a *The American Society of Testing and Materials* (ASTM, 2000). Contudo, é comum que os limites extremos desta faixa não sejam integralmente utilizados nas aplicações práticas (Williams, 1987; Siesler *et al.*, 2002; Reich, 2005).

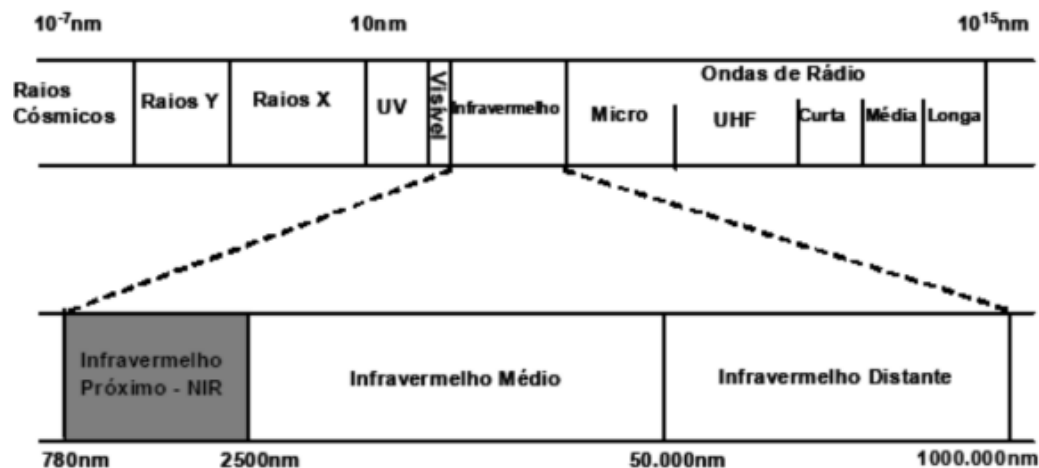


Figura 5 – Espectro Eletromagnético com destaque para a região do NIR

Fonte: Adaptado Williams (1987), Siesler *et al.* (2002) e Reich (2005)

A técnica NIRS baseia-se na absorção seletiva de luz em determinados segmentos do intervalo de 780 a 2500 nm, marcados por várias ligações químicas (Landau; Glasser; Dvash, 2006). A energia da radiação infravermelha é absorvida pelas ligações covalentes presentes na matéria orgânica, o que provoca alterações vibracionais e rotacionais nas moléculas, permitindo estimar o tipo e o número de ligações moleculares, e, conseqüentemente, a composição química da amostra (Agelet; Hurburgh, 2010; Fernandes, 2015; Oliveira, 2017).

A interação da radiação eletromagnética com a matéria é característica dos átomos presentes nas moléculas e da região espectral envolvida, onde ocorrem combinações e sobretons de transições vibracionais. As bandas de absorção mais proeminentes nesta região estão relacionadas principalmente aos grupos funcionais polares do grupo hidroxilas e amina (O-H e N-H), e também grupo metila, carbonila e sulfidril (C-H, C=O e S-H) (Price *et al.*, 2001; Barbosa, 2007; Pavia *et al.*, 2010).

As ligações covalentes presentes na matéria orgânica absorvem a energia da radiação do infravermelho, o que provoca alterações vibracionais e rotacionais das moléculas (Agelet; Hurburgh, 2010; Fernandes, 2015; Oliveira, 2017). Essa absorção seletiva permite estimar o tipo e o número de ligações moleculares. Por exemplo, amostras com elevados níveis de proteínas (ligação N-H) absorvem mais em regiões de ligação amino, enquanto amostras com elevados níveis de umidade ou açúcar terão absorção mais elevada na região associada às hidroxilas. Dessa forma, a análise espectral reflete diretamente a composição química da amostra, sendo o espectro obtido pelo método de reflectância (Figura 6) (Landau; Glasser; Dvash,

2006).

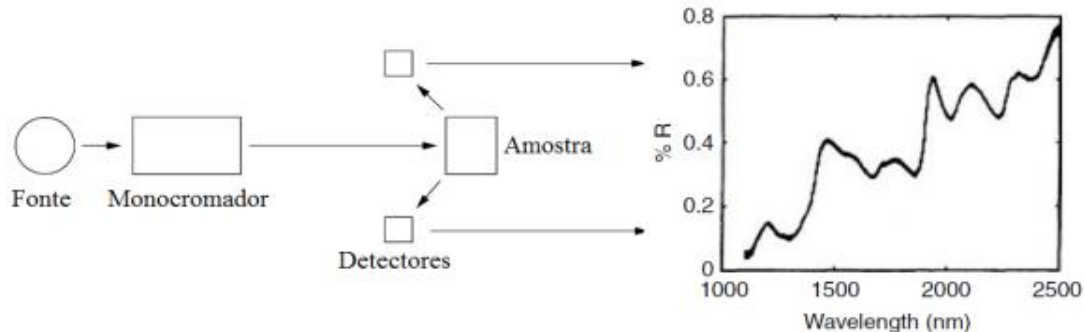


Figura 6 – Processo de interação do NIRS com a amostra

Fonte: Adaptado Burns; Ciurzak (2007)

O conhecimento preciso dos componentes nutricionais dos alimentos impulsionou pesquisadores a desenvolverem métodos analíticos que oferecessem precisão, baixo custo e pouca manipulação de amostras, destacando-se o NIRS (Shenk; Westerhaus, 1994). O método se estabelece como uma alternativa robusta aos métodos convencionais por permitir a análise quantitativa e qualitativa dos alimentos de forma não destrutiva. A técnica elimina a necessidade de reagentes químicos, o que resulta em baixo poder de poluição ambiental e rapidez (Deepa *et al.*, 2016).

Quando uma amostra é escaneada, a energia radiante incidente é absorvida seletivamente, gerando sobretons no espectro. A análise espectral possibilita a obtenção de informações relevantes por meio de calibrações multivariadas, que permitem a construção de modelos empíricos. Estes modelos relacionam a variabilidade espectral de um conjunto de amostras com suas características químicas, previamente determinadas em laboratório por métodos convencionais (Alomar *et al.*, 2009; Lobos *et al.*, 2013).

A interpretação dos espectros gerados pela espectroscopia NIRS é intrinsecamente complexa, o que dificulta a correlação direta entre os grupos atômicos presentes nas moléculas e a composição da amostra. Essa dificuldade é agravada pela presença de sobretons e bandas de combinações na região do infravermelho próximo. Desse modo, o tratamento das informações espectrais exige,

invariavelmente, a aplicação de ferramentas quimiométricas. Estas ferramentas englobam métodos e técnicas estatísticas essenciais para a interpretação otimizada dos dados obtidos, possibilitando a extração de informações quimicamente relevantes (Pereira, 2007; Nunes, 2008).

A quimiometria, utilizada para o desenvolvimento de modelos NIRS, implica na aplicação de algoritmos e técnicas de pré-tratamentos matemáticos, sendo indispensável para o desenvolvimento de métodos quantitativos e qualitativos. Suas funções essenciais incluem a seleção de amostras para o conjunto de calibração e validação e, ainda, a identificação de amostras anômalas (*outliers*), que podem prejudicar a predição de futuras amostras por não representarem a população estudada (Almeida, 2009; Almeida *et al.*, 2018).

Os *outliers* podem ser detectados e removidos utilizando-se indicadores que medem o quanto a amostra é divergente dos demais dados em uma determinada dimensão (Agelet; Hurburgh, 2010; Martens; Naes, 1992). É possível identificar essas amostras divergentes tanto nos dados espectrais quanto nos valores medidos pelas técnicas de referência. O processo envolve a avaliação da alavancagem (*leverage*) e a observação de valores de resíduo espectral alto ou de desvios significativos nas concentrações de referência (ASTM, 2000; Valderrama; Braga; Poppi, 2007).

3.1. Calibração e validação

A calibração é o alicerce da metodologia NIRS, sendo definida como a sequência de operações que estabelece a relação matemática entre as medições instrumentais e o valor real da propriedade química de interesse (Martens; Naes, 1996). O processo é dividido em duas fases essenciais, a descritiva, onde se utilizam concentrações conhecidas para construir o modelo matemático de correlação, e a preditiva, que aplica este modelo para estimar as concentrações em novas amostras desconhecidas (Pimentel; Neto, 1996).

A construção do banco de dados é um processo complexo que exige um amplo número de amostras para garantir a credibilidade das predições. Para estudos iniciais de viabilidade, sugere-se a utilização de 20 a 30 amostras, mas para calibrações robustas, o mínimo recomendado é de 100 amostras, as quais devem ser representativas dos mais variados manejos e características da matriz (ASTM, 2000; Williams, 2007; Agelet; Hurburgh, 2010).

A obtenção de um modelo robusto exige o reconhecimento de que os sinais medidos consistem em sinal verdadeiro acrescido de ruído aleatório. Por essa razão, os pré-tratamentos de dados são aplicados com o objetivo de remover fontes de variações indesejáveis que mascaram as informações químicas relevantes. Variações inerentes à própria amostra (como temperatura e granulometria) ou causadas pelo equipamento (ruídos nos detectores ou deslocamentos de linha de base) podem ser corrigidas com o auxílio de pré-tratamentos (Sotelo, 2006; Siesler *et al.*, 2002). Entre os métodos mais utilizados estão a Correção Multiplicativa de Sinal (MSC - *Multiplicative Signal Correction*), que ajusta o espalhamento em relação a uma amostra de referência, e a Variação Padrão Normal (SNV - *Standard Normal Variate*), que padroniza o espectro individualmente. Além disso, o Filtro de Savitzky-Golay, em suas formas de primeira e segunda derivada, é empregado para melhorar a resolução espectral (Costa Filho, 2003).

O desenvolvimento do modelo de predição NIRS consiste em correlacionar os espectros (matriz \mathbf{X}) com as propriedades físico-químicas (matriz y) medidas por métodos de referência (Agelet; Hurburgh, 2010; Melquiades *et al.*, 2012). As principais técnicas quimiométricas utilizadas são a PCA, a Regressão Linear Múltipla (MLR - *Múltiple Linear Regression*), a Regressão de Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) (Burns; Ciurzak, 2008).

A PLS é considerada o método de regressão mais utilizado, pois representa um avanço significativo na aplicação da quimiometria, sendo preferencialmente adotada para construir modelos robustos. A técnica PLS realiza uma análise de componentes principais que reduz a dimensionalidade do conjunto amostral, correlacionando a matriz \mathbf{X} (espectros) com a matriz y (propriedade medida), objetivando encontrar a maior covariância entre elas (Ferreira, 2015; Souza *et al.*, 2013). As matrizes \mathbf{X} e y são decompostas em *scores* e *loadings*; os *scores* caracterizam a posição das amostras, e os *loadings* a contribuição de cada variável original (comprimento de onda). O cálculo de cada PC leva em consideração a concentração dos atributos medidos, sendo, por isso, nomeadas variáveis latentes (VL), ao contrário da PCA. Quando há apenas uma propriedade a ser analisada (matriz y é um vetor), a metodologia é chamada de PLS1. Se houver mais de uma coluna na matriz y (características correlacionadas) e todas forem empregadas simultaneamente na regressão, utiliza-se a PLS2 (Ferreira, 2015; Souza *et al.*,

2013).

Na calibração multivariada, deve-se levar em consideração a multicolinearidade, ou seja, há informações redundantes devido à alta correlação das variáveis (espectros). A inclusão de muitas dessas variáveis pode reduzir a generalização de um modelo (Souza; Madari; Guimarães, 2012). A Figura 7 apresenta um fluxograma detalhado para o desenvolvimento e validação de modelos de calibração NIRS.

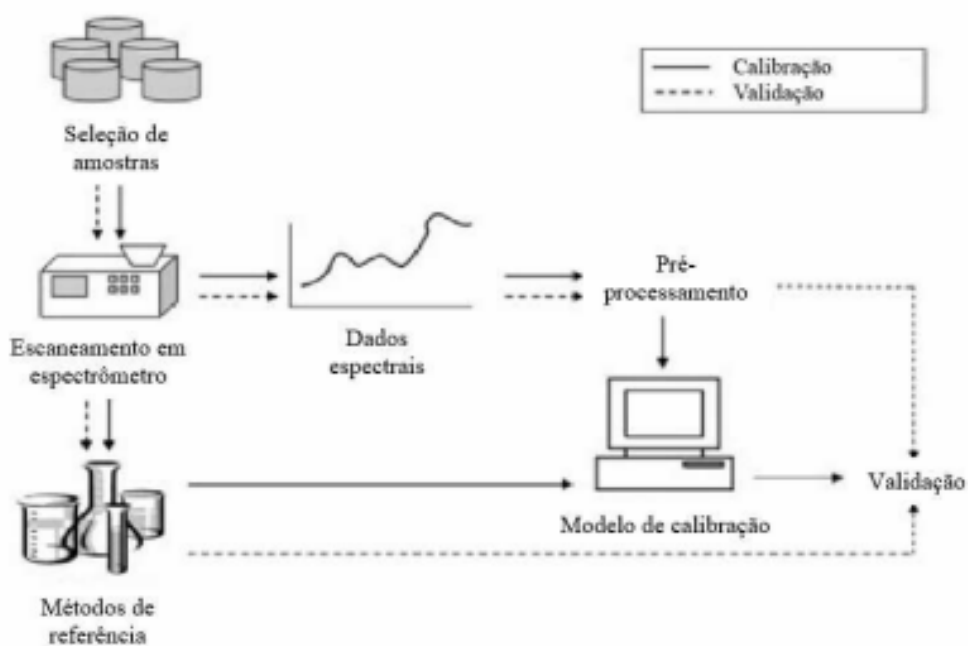


Figura 7 - Fluxograma detalhado para o desenvolvimento e validação de modelos de calibração NIRS

Fonte: Adaptado Agelet; Hurburgh (2010)

Após o desenvolvimento dos modelos de calibração, sua acurácia e precisão devem ser testadas por um processo quimiométrico denominado validação. Este processo é crucial para a escolha do melhor modelo e pode ser realizado por validação externa ou validação interna (usualmente por meio de validação cruzada) (Martens; Naes, 1996). A validação externa, que utiliza um conjunto de dados totalmente independente ao banco de calibração (normalmente 1/3 do banco amostral total), é o teste mais rigoroso para garantir a capacidade preditiva e a generalização dos modelos para amostras não utilizadas na regressão (Valderrama; Braga; Poppi, 2009; Williams, 2010; Lavine, 2003).

O modelo escolhido para uso deve ser aquele que apresenta menor resíduo, e cujos resíduos sejam aleatórios e com distribuição normal (Agelet; Hurburgh, 2010; Ferreira, 2015). A qualidade dos modelos é avaliada por meio de diversas figuras de mérito, cuja comparação entre os parâmetros obtidos na calibração e validação permitirá avaliar a aplicabilidade dos modelos.

O Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC - *Root Mean Square Error of Calibration*) (Figura 8) é um indicador da precisão interna do modelo, sendo um valor baixo desejável. Durante a construção do modelo, a identificação de *outliers* é imprescindível. O *outlier* é uma amostra que se configura por apresentar altos resíduos nos valores medidos. Se a diferença entre o valor medido e o valor predito de uma amostra for superior a três vezes o valor do RMSEC, a amostra deve ser excluída do modelo (ASTM, 2000; Ferreira; Braga; Sena, 2013). A detecção desses *outliers* é essencial para o desenvolvimento de modelos NIRS precisos, sendo possível retirá-los dos dados espectrais e dos valores de referência por meio da avaliação da alavancagem (*leverage*) e da observação de resíduos espectrais ou de concentração altos (Valderrama; Braga; Poppi, 2007).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}$$

Figura 8 – Cálculo do Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC - *Root Mean Square Error of Calibration*)

Fonte: Debus *et al.* (2017)

Onde y_i e \hat{y}_i são, respectivamente, os valores de referência e os valores estimados da amostra i no conjunto de calibração; n_c é o número de amostras do banco de calibração; e $n_c - 1$ é o número de graus de liberdade. O RMSEC é um indicador crucial para a identificação de *outliers*: se a diferença entre o valor medido e o predito for superior a três vezes o valor do RMSEC, a amostra deve ser excluída do modelo para garantir a robustez (ASTM, 2000; Ferreira; Braga; Sena, 2013).

Outros indicadores cruciais são o Coeficiente de Determinação (R^2 - *Coefficient of determination*), a Raiz Quadrada do Erro Padrão de Validação

(RMSEP - *Root Mean Square Error of Prediction*), que é a métrica essencial que determina a eficiência de um modelo de calibração na predição de um parâmetro em um grupo de amostras de valor desconhecido, que sejam diferentes daquelas utilizadas na calibração (Chagas et al., 2011). A RMSEP é considerada um parâmetro muito robusto (Ferreira; Braga; Sena, 2013; Ferreira, 2015), sendo calculada pela seguinte equação (Figura 9).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{np} (y_i - \hat{y}_i)^2}{np}}$$

Figura 9 – Cálculo do Raiz Quadrada do Erro Padrão de Validação (RMSEP - *Root Mean Square Error of Prediction*)

Fonte: ASTM (2000)

Onde y_i e \hat{y}_i são, respectivamente, os valores medidos pelo método de referência e os valores preditos pelo modelo para a amostra i no conjunto de predição; e n_p é o número de amostras desse conjunto.

A partir da RMSEC e da RMSEP, é possível avaliar a acurácia dos modelos preditivos, sendo preferível que a diferença entre esses dois parâmetros seja pequena. Uma pequena diferença indica que o modelo não está superajustado (*overfitting*) aos dados de calibração e possui boa capacidade de generalização (Botelho; Dantas; Sena, 2017; Parrini *et al.*, 2022).

A Razão de Desvio de Performance (RPD - *Ratio of Performance to Deviation*), é uma figura de mérito crucial utilizada para avaliar a capacidade preditiva e a veracidade dos modelos NIRS. Ele é definido como a razão entre o desvio padrão amostral (DP) dos valores obtidos pelo método convencional (referência) e o RMSEP dos modelos de validação (Agelet; Hurburgh, 2010; Williams; Sobering, 1993). O RPD é ilustrado pela equação a seguir (Figura 10).

$$RPD = \frac{DP_{pred}}{RMSEP}$$

Figura 10 – Cálculo do Razão de Desvio de Performance (RPD - *Ratio of Performance to Deviation*)

Fonte: Williams; Sobering (1993)

Onde o DP_{pred} é o desvio padrão amostral dos valores de referência do conjunto de predição. O RPD é essencial, pois permite a padronização e comparação da performance de calibrações desenvolvidas para diferentes variáveis (Ferreira; Braga; Sena, 2013; Parrini *et al.*, 2018). São recomendados valores de R^2 superiores a 0,8 e RPD superiores a 2,5 para modelos de predição satisfatórios (N. Goldshleger; Chudnovsky; R. Ben-Binyamin, 2013; Tran *et al.*, 2010).

A Razão de Intervalo de Erro (RER - *Error Interval Ratio*) é um indicador estatístico utilizado para medir a utilidade prática e a capacidade de predição do modelo (Williams; Sobering, 1996). O RER é calculado pela divisão da amplitude total da faixa de concentração do dado de referência pelo erro padrão do modelo, seja o RMSEC ou o RMSEP (Figura 11).

$$RER = \frac{Máximo - Mínimo}{RMSEP}$$

Figura 11 – Cálculo da razão de Razão de Intervalo de Erro (RER - *Error Interval Ratio*)

Fonte: Williams; Sobering (1996)

Onde o Máximo e Mínimo representam o maior e o menor valor, respectivamente, do conjunto amostral (calibração ou predição), obtidos pelos métodos de referência. Modelos com RER maior que 10 apresentam alta utilidade prática, enquanto valores inferiores a 3 sugerem pouca utilidade (Williams; Sobering, 1996).

A comparação final de todos esses parâmetros estatísticos obtidos na calibração e validação permitirá avaliar a aplicabilidade dos modelos para monitoramento rotineiro.

3.1. Análise NIRS para o coproduto do etanol de milho

Os coprodutos do etanol são ingredientes notadamente utilizado na nutrição de ruminantes, afinal são fontes de proteínas, fibras e gordura. Contudo, o seu uso é desafiador devido à alta variabilidade na sua composição química bromatológica entre diferentes lotes e fornecedores (Dirceu *et al.*, [s.d.]; Dian *et al.*, 2021). A variação é inerente ao processo industrial e exige o conhecimento da composição do alimento por meio de análise rápida a fim de garantir precisão na formulação de dietas.

O NIRS surge como uma solução analítica ideal para esse desafio, pois apresenta vantagens significativas em relação aos métodos de análise química, como sua rapidez, baixo custo operacional e não destrutiva eliminando o uso de reagentes químicos (Deepa *et al.*, 2016; Shenk; Westerhaus, 1994). Além de permitir o monitoramento de parâmetros complexos, como digestibilidade e o valor energético dos coprodutos, que são cruciais para a formulação de rações para ruminantes (Nutritime, 2018).

Dessa forma, a implementação de modelos NIRS rigorosamente calibrados para os coprodutos do etanol é essencial para superar o desafio da variabilidade do produto, permitindo aos formuladores de dieta tomada de decisões rápidas e precisas, assegurando a qualidade consistente e a correta inclusão desses importantes coprodutos nas dietas animais (De, 2014).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Coleta e preparo das amostras

Foram selecionadas 124 amostras de coprodutos da produção de etanol a partir do milho proveniente de diferentes lotes, localidades e condições de processamento, a fim de garantir a representatividade da variabilidade do material. As amostras foram provenientes do banco de amostras comerciais do Laboratório de Bromatologia do Departamento de Zootecnia da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo (ESALQLAB, Piracicaba). As amostras de resíduos úmidos foram inicialmente submetidas à secagem preliminar em estufa com ventilação forçada, a 55 °C, por 48 horas. Em seguida, todas as amostras, incluindo as previamente secas, foram moídas em moinho tipo Willey, equipado com peneira de 1 mm.

4.2. Análises químicas

As amostras foram analisadas para a determinação do teor de MS (AOAC, 2005: 930.15), MM (AOAC, 2005: 942.05), EE (AOAC, 2005: 945.16), FDNom e FDA (Van Soest; Robertson; Lewis, 1991) e PB (AOAC, 2005: 990.03). Os dados obtidos por esses métodos foram utilizados para a calibração dos modelos. Como forma de caracterização dos coprodutos do etanol, foram definidos coprodutos secos aqueles que apresentaram teores de MS superiores ou iguais a 60% e coprodutos úmidos aquelas com teores de MS inferiores a 60%.

4.3. Aquisição dos espectros NIRS

A aquisição dos espectros foi realizada, utilizando um espectrofotômetro NIRS FOSS DS2500F (Silver Spring, MD, EUA) com faixa de comprimentos de onda entre 800 e 2500 nm e resolução de 0,5 nm em cubetas de quartzo. Os espectros foram recortados para o intervalo de 1100 a 2500 nm, e a resolução final utilizada foi de 2 nm, faixa considerada adequada para identificação dos grupos funcionais presentes nos componentes analisados (Agelet; Hurburgh, 2010; Buonaiuto *et al.*, 2021; Hossain *et al.*, 2024).

Também foi realizado a PCA para investigar a distribuição das amostras de uma forma mais clara e objetiva, a fim de revelar os possíveis agrupamentos que estavam de difícil visualização na espectral direta.

Adicionalmente, os espectros obtidos serão submetidos a pré-tratamentos,

incluindo correção de base, suavização, derivada de Savitzky-Golay e normalização, para reduzir o ruído espectral e ampliar o sinal analítico verdadeiro (Torniainen *et al.*, 2020, Rukundo *et al.*, 2021). Em seguida, foram aplicados algoritmos de regressão PLS para construir modelos que correlacionem variáveis espectrais (**X**) com variáveis de referência (**y**). Os dados foram divididos em calibração (80%) e validação (20%) utilizando o algoritmo de Kennard-Stone (Kennard; Stone, 1969). A avaliação do modelo calibrado foi realizada utilizando o R^2 e RMSEC. A validação cruzada foi utilizada para definir o número ideal de VL e evitar o *overfitting*, utilizando a variável Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV - *Root Mean Square Error of Cross Validation*), normalmente é utilizada para determinar o número ótimo de variáveis latentes utilizadas no modelo de calibração, com intuito de evitar subajuste ou superajuste e alto erro de previsão (Buonaiuto *et al.*, 2021; Ferreira, 2015) e sendo realizada pelo sistema k-fold com 10 grupos.

Os resultados de espectros e distribuições de amostras, foram obtidas pela linguagem Python (v.3.13) por meio da plataforma *Google Collaboratory*.

4.4. Validação dos modelos

A robustez dos modelos foi testada utilizando um conjunto de dados independente ao banco de calibração, garantindo a verificação da capacidade preditiva dos modelos para amostras não utilizadas na regressão (Valderrama; Braga; Poppi, 2009; Williams, 2010). Na etapa de validação, a qualidade dos modelos foi avaliada por meio das figuras de mérito R^2 e para o contexto NIRS, sugerem que modelos com R^2 menor que 0,80 não é um valor ideal, de 0,80 a 0,90 é utilizável e acima de 0,90 é excelente (Tran *et al.*, 2010), RMSEP, RPD abaixo de 1,5 mostra um modelo de predição inutilizável; valores entre 1,5 e 2,0 apontam modelos com potencial de distinção entre valores baixos e altos; valores entre 2,0 e 2,5, o modelo pode ser utilizado para predição quantitativa; e modelos com RPD maiores que 2,5 podem indicar uma excelente capacidade preditiva (N. Goldshleger; Chudnovsky; R. Ben-binyamin, 2013), RER acima de 8, considera-se que o modelo prediz dados quantitativos na sua utilização (Millmier *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que a retirada de *outliers* foi realizado de forma cautelosa, pois o tamanho amostral já estava limitado ($n=124$ amostras no total). Optou-se por não exceder o limite de 10% de exclusão do banco de dados total. Esta decisão foi tomada para prevenir um descarte excessivo que pudesse comprometer a

variabilidade e a representatividade dos dados, garantindo que os modelos NIRS desenvolvidos fossem robustos e capazes de realizar previsões acuradas em amostras futuras que representem toda a amplitude de variação da produção industrial. A retirada de *outliers* foi realizada com base na alavancagem e resíduo das amostras (ASTM, 2000).

A comparação dos parâmetros estatísticos obtidos na calibração e validação permitirá avaliar a aplicabilidade dos modelos para monitoramento rotineiro dos coprodutos do etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Perfil nutricional das amostras do coproduto de etanol do milho

Neste estudo, foram analisadas 124 amostras no total, oriundas de nove estados brasileiros, distribuídas da seguinte forma: 40 amostras provenientes de Mato Grosso, 1 de Pernambuco, 1 de Rondônia, 31 de São Paulo, 2 do Rio Grande do Sul, 4 do Mato Grosso do Sul, 6 do Paraná, 6 de Minas Gerais, 1 de Goiás e 1 de Santa Catarina. As demais amostras não possuíam registros de origem (Figura 12).

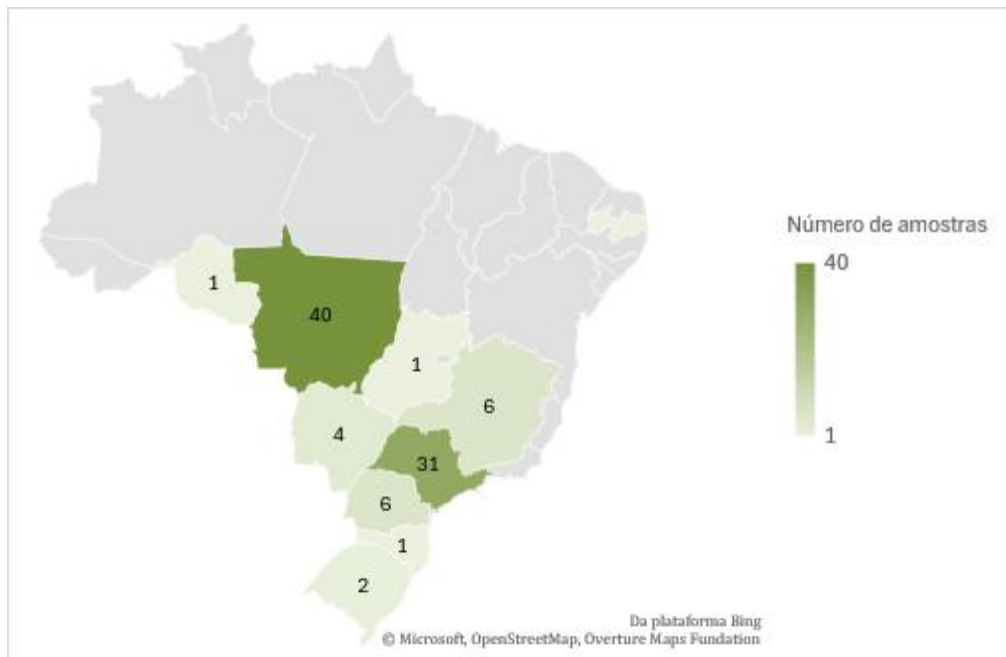


Figura 12 – Mapa do Brasil representando a quantidade de amostras de coprodutos de etanol utilizadas no projeto

Para os coprodutos úmidos, foram avaliadas apenas 9 amostras no total enquanto para os coprodutos secos teve uma base estatística maior de 115 amostras (Tabela 2).

Ao avaliar ingredientes para nutrição animal, o teor de MS é de suma importância. Os coprodutos úmidos apresentaram valores de 34,39% na MS, o que impacta drasticamente a logística, o modo de armazenamento, a validade e o valor nutricional por unidade de peso. Ainda assim, sua utilização pode ser viável, desde que considerados fatores como o preço e a distância entre a unidade produtora de etanol e a fazenda. Por sua vez, os coprodutos secos apresentaram 90,23% de MS, tornando o transporte a longas distâncias, vida útil estendida e simplificando o

armazenamento (Yang *et al.*, 2021).

Tabela 2 - Composição bromatológica do coproduto de etanol do milho

Item	Coproduto úmido		Coproduto seco		DP	CV
	n	Média	n	Média		
MS, %	9	34,39	115	90,23	2,50	2,73
MM, %MS	9	5,61	115	5,49	2,90	58,78
EE, %MS	9	8,75	115	7,87	2,50	31,55
FDNom, %MS	9	41,50	114	36,65	7,46	20,16
FDA, %MS	9	13,37	114	13,16	3,33	25,26
PB, %MS	9	31,41	115	33,53	7,80	23,36

MS: matéria seca; MM: matéria mineral; EE: extrato etéreo; FDNom: fibra em detergente neutro livre de cinzas; FDA: fibra em detergente ácido; PB: proteína bruta; n: número de amostras; DP: desvio padrão e CV: coeficiente de variação.

Os teores de MM nos coprodutos da produção de etanol (5,61% na MS para úmidos e 5,49% na MS para secos) refletem uma concentração significativa de minerais. Essa concentração ocorre primeiramente porque o amido, que compõe cerca de 72% da matéria seca do grão original, é removido durante a fermentação, resultando na concentração proporcional dos demais nutrientes. Adicionalmente, a possível utilização de ácido sulfúrico H_2SO_4 no processo fermentativo pode elevar a fração mineral final, conforme apontado na literatura (Lim; Yildirim-Aksoy, 2008). Contudo, a análise demonstrou uma considerável inconsistência entre as amostras, com um DP de 2,50% e um CV de 58,78%. Essa alta variabilidade é atribuída a fatores como a perda da matéria orgânica durante a secagem, possível contaminação com solo no armazenamento e variações inerentes aos processos industriais.

O teor de EE confere alta densidade energética aos coprodutos. O valor médio é ligeiramente maior no coproduto úmido (8,75%MS) do que no seco (7,87%MS), sugere a extração de parte do óleo industrialmente, reduzindo o valor energético do coproduto seco (Dozier *et al.*, 2017; Kerr; Dozier; Shurson, 2016). A dispersão altas dos valores (DP = 2,50) sugere diferenças intensidades de extração do óleo nas indústrias, podendo gerar produtos com teores baixos (*de-oiled*), médios ou altos (integral) de EE.

Os dados da Tabela 2 demonstram que o coproduto úmido apresentou FDNom de 41,50%MS, confirmando a média levemente superior de 40% esperada para o coproduto úmidos na literatura (Tjardes; Wright, 2002). O coproduto seco, com 36,65% na base da MS de situa-se ligeiramente abaixo da faixa de 39% a 45% comumente reportada para o coproduto seco (Tjardes; Wright, 2002). Contudo, o principal desafio para a formulação reside na variabilidade interna dos produtos e entre produtos. O DP de 7,46% e o CV de 20,16%, indicam que a composição da fibra é inconsistente entre as amostras.

O FDA é um indicador bromatológico da fração menos digestível da fibra, sendo composta pela celulose e lignina. O teor de FDA pode ser inversamente correlacionado com a digestibilidade da fibra, embora sua relação com essa variável não seja sempre aplicável (Silva; Queiroz, 2009). O banco de dados mostrou teores de FDA para coproduto úmido de 13,37% MS e para o coproduto seco de 13,16%MS. O seu CV de 25,26% e DP de 3,33% indica certa dispersão entre as amostras, mostrando instabilidade que impacta diretamente na precisão dos cálculos para formulação de dietas.

A concentração de PB é um dos atributos de maior valor presentes nos coprodutos do etanol. Os coprodutos úmidos (31,41%MS) e coprodutos secos (33,53%MS) são excelentes fontes proteicas, sendo na verdade esses valores mais representativos de amostras de WDGS e DDGS. Esses valores estão dentro do parâmetro da literatura, que reporta faixas equivalentes de proteína, com valores de 30% a 32% para coprodutos úmidos (WDDG e WDDGS) e 25% a 35% para coprodutos secos (DDG e DDGS) (Tjardes; Wright, 2002; Klopfenstein; Erickson; Bremer, 2008), e que podem chegar a mais que 40% em produto de alto teor proteico, como o Grãos Secos de destilaria de alta proteína (HPDDG - *High Protein Dried Distillers Grains*) a depender da finalidade e o processamento para o produto (Dellait *et al.*, 2019).

Na Figura 13, estão apresentados os histogramas de distribuição das variáveis analisadas nas 124 amostras dos coprodutos do etanol tanto úmido quanto seco.

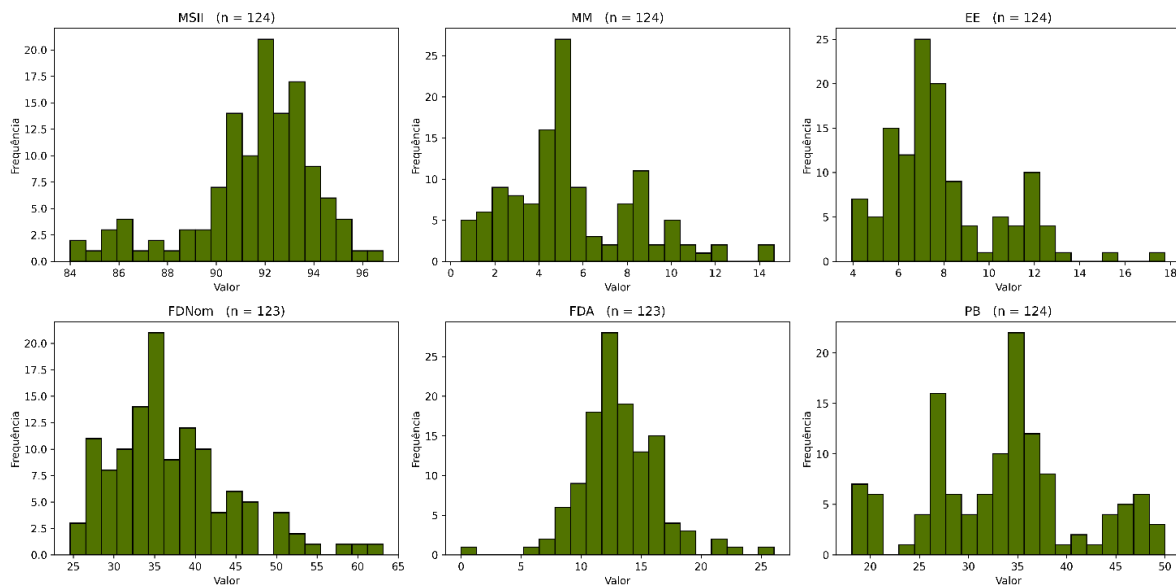


Figura 13 – Histograma da distribuição das amplitudes dos valores das variáveis bromatológicas dos coprodutos do etanol

O teor de EE no coproduto de etanol, representa a fração de óleo e gordura, no qual a apresentou um DP de 2,50 e um CV de 31,55% apresentados na Tabela 2. No histograma, demonstra que está bem definido entre 6% e 8%, e que está alinhado com a média representada na Tabela 2, com 8,75% para coprodutos úmidos e 7,87% em coprodutos secos. No entanto, o CV de 31,55% indica uma variabilidade alta.

No gráfico de histograma em relação a PB, mostra uma ampla distribuição dos valores indicando que não há uma única concentração de proteína predominante. Além disso, existem diferentes coprodutos que possuem teores de PB distintos e mesmo um único tipo de coproduto pode variar consideravelmente devido a fatores de processamento. Essa alta dispersão é quantificada na Tabela 2, pelo DP de 7,80% e um CV de 23,26% indicando que o teor de PB altamente inconsistente entre os coprodutos (Böttger; Südekum, 2018).

5.3. Linhas espectrais

A Figura 14 exibe os espectros brutos das 124 amostras dos coprodutos do etanol, todas escaneadas após a moagem a 1mm no moinho tipo Willey numa faixa espectral de 1100 a 2500 nm e a resolução final utilizada foi de 2 nm.

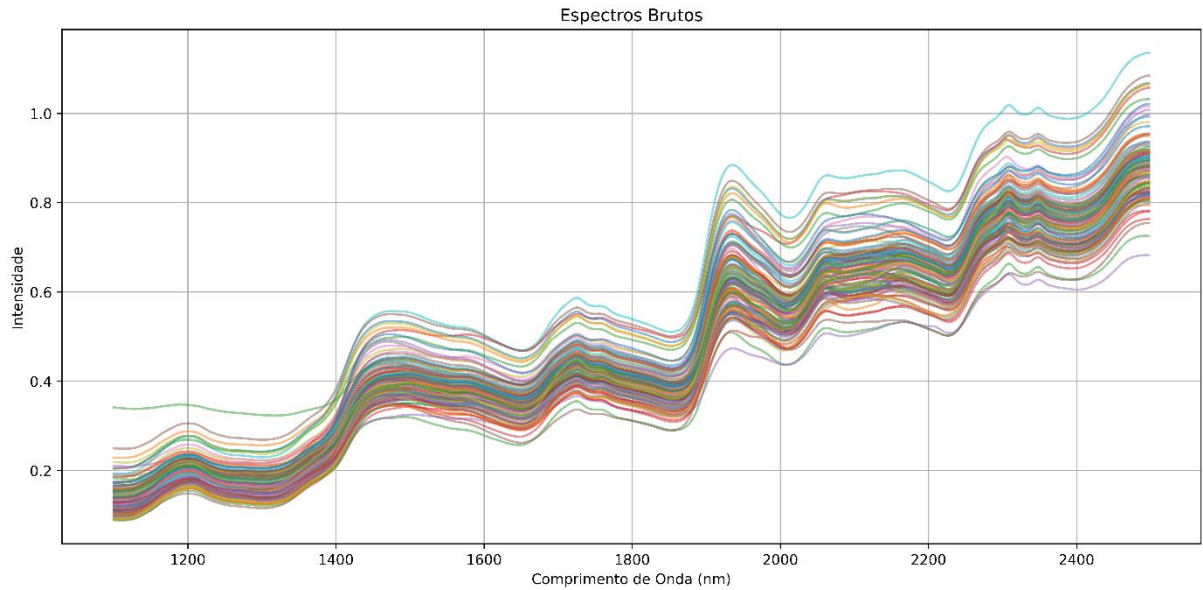


Figura 14 – Espectros brutos das 124 amostras dos coprodutos do etanol na região de 1100 a 2500 nm

Apesar da similaridade do perfil espectral ser mantida entre os conjuntos de dados, são observadas algumas variações em relação a linha de base. Essas variações não são aleatórias, mas sim uma distorção do sinal, causada por fatores previsíveis tais como, temperatura da amostra, umidade relativa do ar e variação na densidade da amostra (Prince *et al.*, [s.d.]).

Afim, de reduzir esses efeitos causados pela variação sistemática que não estão relacionadas a composição química bromatológica, foi feito a MSC, que permite a identificação de possíveis similaridades espectrais e facilita na análise exploratória dos dados (Figura 15).

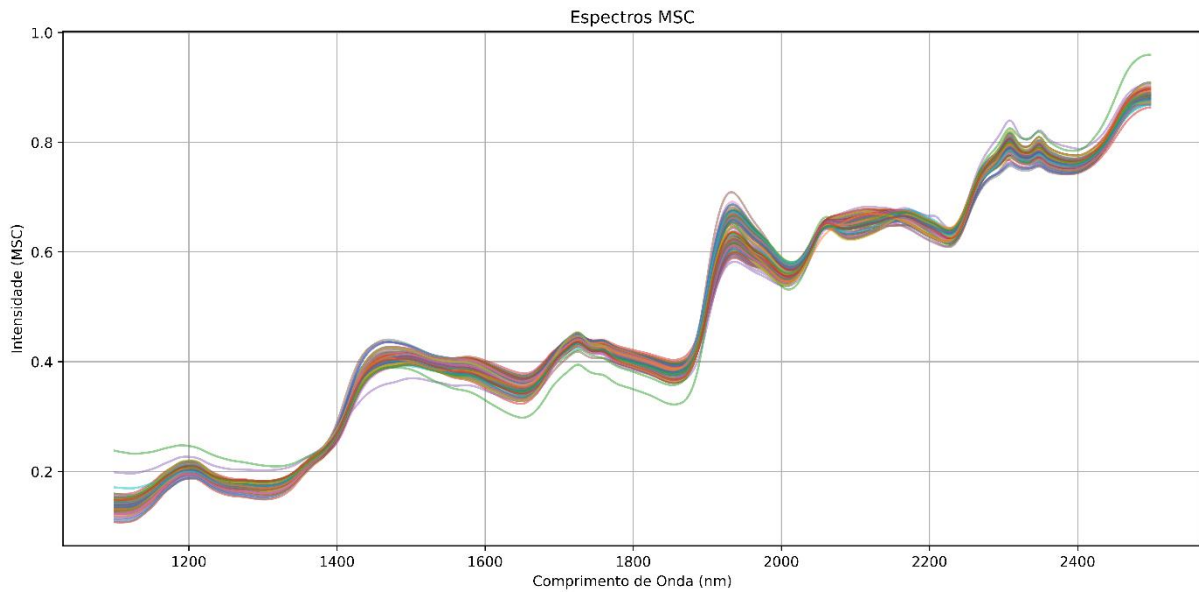


Figura 15 – Espectros de 124 amostras de coprodutos do etanol usando Correção Multiplicativa de Sinal (MSC - *Multiplicative Signal Correction*)

Avaliando os espectros após o pré-tratamento com MSC, foi observado semelhança no perfil espectral entre as amostras, com sobreposição intensa e morfologia espectral bem definida, indicando similaridade na composição química das amostras e complexidade do sinal obtido.

5.4. PCA espectral dos coprodutos do etanol

A PCA vista na Figura 16, explicou 84,4% da variabilidade total (52,0% na PC1 e 32,4% na PC2) do banco de amostral estudado. Este percentual alto de variância capturada indica que o modelo é robusto e eficiente na representação da estrutura dos dados.

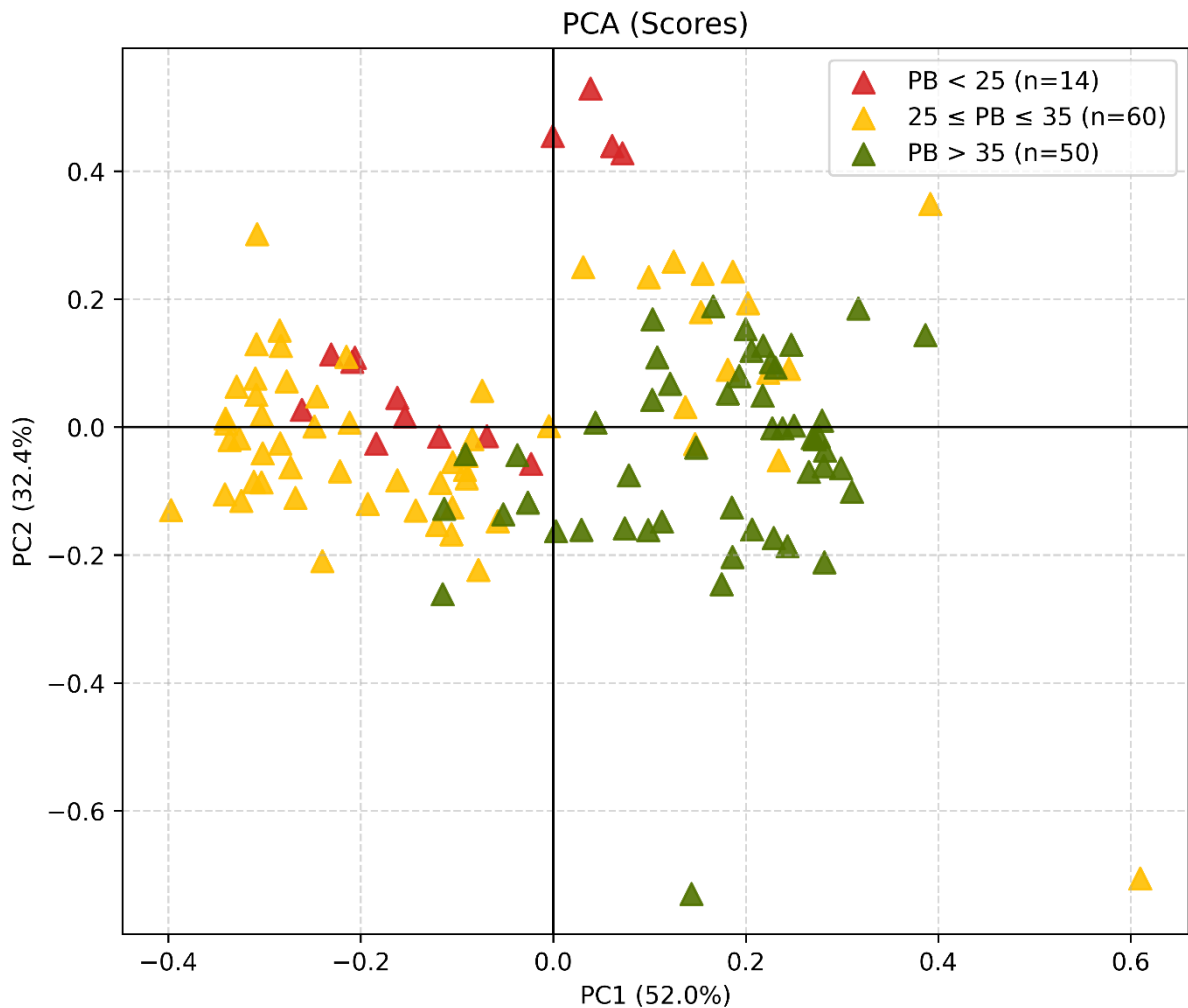


Figura 16 – Análise da Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*) dos coprodutos do etanol

Utilizou-se a variável PB como forma de avaliar a segregação entre coprodutos do etanol diferentes. Na PC1 as amostras concentradas no lado positivo do gráfico ($PC1 > 0$), caracterizadas pela cor verde, corresponderam ao agrupamento de alto teor de PB ($PB > 35\%$). Em contraste, o lado negativo ($PC1 < 0$) foi majoritariamente ocupado pelas cores amarela e vermelha, indicando os grupos de baixo e médio teor de PB ($PB < 35\%$). A PC2, revelou sobreposição em todas as classes de PB. Embora em alguns agrupamentos específicos ela possa ser usada juntamente com a PC1 para segregar produtos. Vale ressaltar que não houve segregação das amostras, se tornando possível a calibração delas juntas.

Em resumo, essa complexidade de agrupamento ressalta a importância da ampla amostragem para que o modelo capture toda a heterogeneidade da matriz, garantindo que a calibração PLS seja robusta.

5.5. Calibração

Os resultados da calibração dos modelos preditivos para a composição dos coprodutos do etanol estão representados na Tabela 3 e pelos gráficos apresentados na Figura 17. O modelo para a determinação da MSII, foi classificada como inadequada e possui invalidez preditiva ao apresentar resultados de R^2c de 0,39 e R^2cv de 0,21 (VL = 5) comprometendo a robustez. O valor de RMSEC (1,75%) e RMSECV (2,13%) representam uma grandeza de erro importante, tendo em vista que os erros laboratoriais para MSII tendem a ser baixos (Huida; Väättäinen; Lampila, 1986, p. 215).

Tabela 3 – Resultados da avaliação dos modelos de calibração e da validação cruzada para a caracterização bromatológicas dos coprodutos do etanol

Item	n	VL	R^2c	RMSEC	R^2cv	RMSECV
MS II, %	94	5	0,39	1,75	0,21	2,13
MM, %MS	92	11	0,93	0,67	0,66	1,68
EE, %MS	89	4	0,78	1,10	0,35	2,07
FDNom,%MS	91	3	0,58	4,53	0,35	5,95
FDA, %MS	89	3	0,60	1,62	0,20	2,89
PB, %MS	96	7	0,99	0,88	0,96	1,38

MSII: matéria seca em estufa a 105°C por 12 horas; MM: matéria mineral; EE: extrato etéreo; FDNom: fibra em detergente neutro livre de cinzas; FDA: fibra em detergente ácido; PB: proteína bruta; n: número de amostras; VL: variáveis latentes; R^2c : coeficiente de determinação da calibração; RMSEC: raiz do erro quadrático médio da calibração; R^2cv : coeficiente de determinação da validação cruzada e RMSECV: erro quadrático médio de validação cruzada.

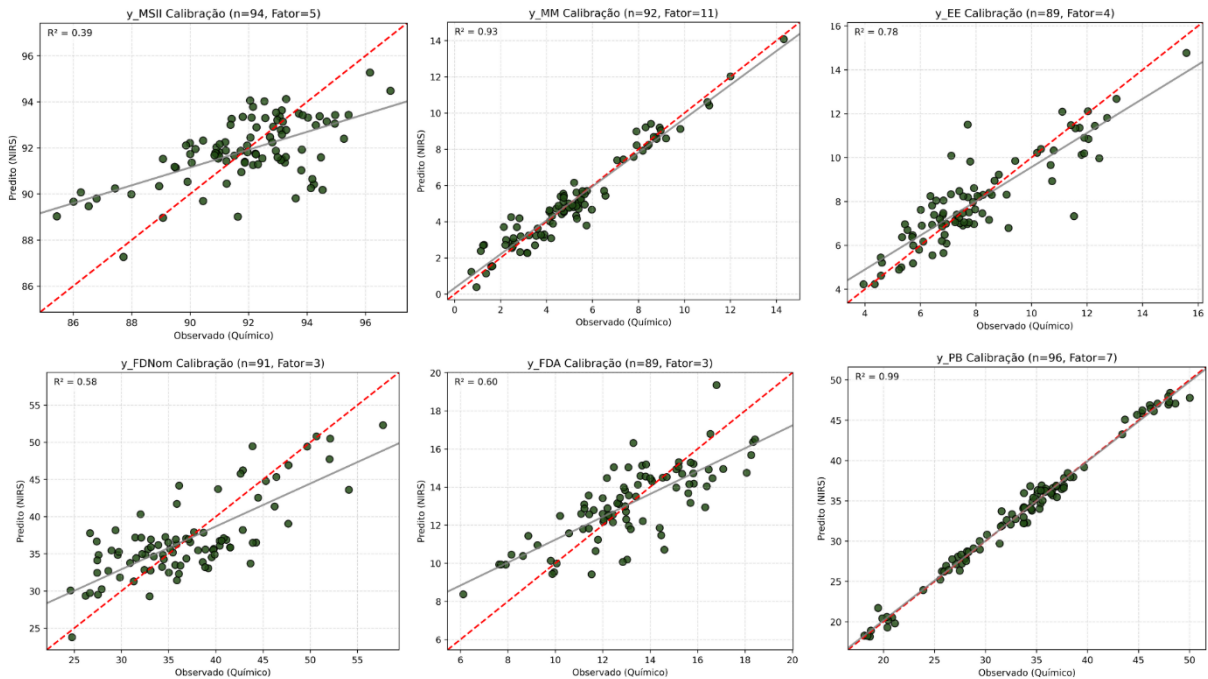


Figura 17 – Representação gráfica da calibração de modelos quimiométricos para a caracterização das variáveis do coproduto do etanol

As calibrações para o teor de MM foram consideradas excelente, com R^2_c de 0,93 e RMSEC de 0,67. Contudo, necessitou do maior número de componentes (VL = 11) para modelar a variação e apresentou queda no valor de R^2_{cv} (0,66) durante a validação cruzada. A complexidade e a alta variabilidade do teor de cinzas visto na Tabela 3, os estudos mostram a dificuldade de modelos NIRS em atingir R^2_{cv} mais elevado que R^2_{cv} 0,70 (Becker *et al.*, 2010)

A variável EE, obteve um desempenho insatisfatório, apesar de ter um R^2_c de 0,78, sofreu uma queda no R^2_{cv} de 0,35, indicando que possui baixa capacidade de predição, estando propenso ao *overfitting*, indicado também pelo acentuado aumento do valor de RMSECV (1,10%) em comparação ao RMSEC (2,07%). O mesmo pode ser observado nas fibras, no FDNom e FDA obtiveram R^2_c de 0,58 e 0,60, respectivamente, utilizando um modelo mais simples de menor número de variável latente (VL = 3). Ademais, apresentou baixa robustez quando visto na queda do R^2_{cv} de 0,35 e 0,20 e o RMSECV de 5,95% e 2,89%, respectivamente as fibras citadas, sugere baixo desempenho na validação cruzada devido a incapacidade na distribuição de teores causada pela simetria e complexidade.

A PB obteve os melhores resultados para calibração, pois seu R^2 de 0,99 na calibração é classificado como excelente, além de apresentar um baixo RMSEC

(0,88%), na validação cruzada o modelo os modelos gerados também desempenham bem com R^2_{cv} de 0,96 e RMSECV de 1,38%. Esses valores se devem à relativa simplicidade química da sua análise de referência. O teor de PB é determinado, fundamentalmente, pela quantificação do Nitrogênio (N) total na amostra ($PB = N * 6,25$), sendo um parâmetro menos complexo no contexto da análise de alimentos (Silva; Queiroz, 2009), facilitando a correlação das bandas de absorção da ligação N-H com o teor total na amostra. Podemos observar na Figura 17 que o modelo de calibração para PB não apresentou grandes efeitos de perda de acurácia para amostras extremas, pois ambas as extremidades aparentam ter boa predição.

5.6. Validação

As validações foram executadas a partir do modelo de calibração e os resultados estão apresentados na Tabela 4 e Figura 18.

Tabela 4 – Resultados da validação dos modelos para a caracterização bromatológica dos coprodutos do etanol

Item	n	VL	R^2_v	RMSEP	RPD	RER
MS II, %	25	5	0,29	2,31	1,21	4,55
MM, %MS	25	11	0,86	1,04	2,69	10,41
EE, %MS	25	4	0,00	1,75	1,01	4,28
FDNom, %MS	25	3	0,37	5,81	1,28	5,68
FDA, %MS	25	3	0,36	2,81	1,27	6,38
PB, %MS	25	7	0,98	0,99	7,43	29,33

MSII: matéria seca em estufa a 105°C por 12 horas; MM: matéria mineral; EE: extrato etéreo; FDNom: fibra em detergente neutro livre de cinzas; FDA: fibra em detergente ácido; PB: proteína bruta; n: número de amostras; R^2 : coeficiente de determinação; RMSEP: Raiz Quadrada do Erro Padrão de Validação; RPD: Razão de Desvio de Performance e RER: Razão de Intervalo de Erro.

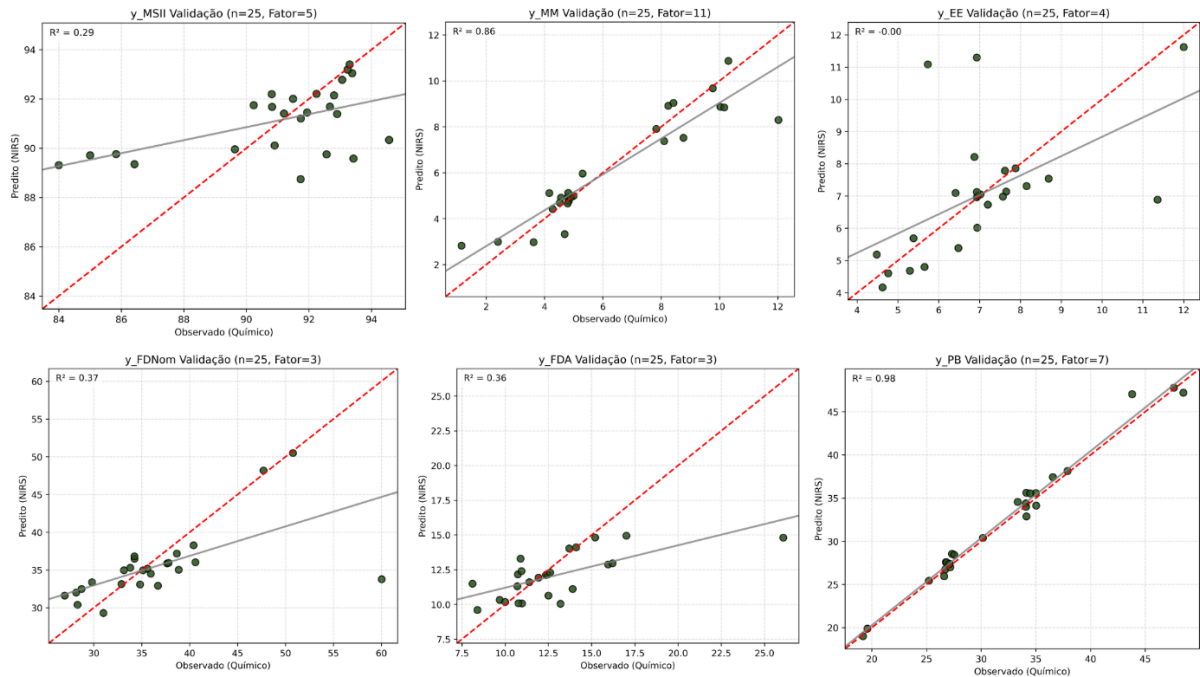


Figura 18 – Representação gráfica validação de modelos quimiométricos para a caracterização das variáveis do coproduto do etanol

Os modelos para MSII, EE, FDNom e FDA demonstraram baixo desempenho, não sendo recomendados para uso prático, pois apresentaram resultados, respectivamente, de R^2_v de 0,29, 0,00, 0,37 e 0,36. Estes valores são muito baixos, indicando falta de correlação entre os valores reais e os preditos pelos modelos PLS. O RMSEP foi de 2,31% para MSII, 1,75% para EE, 5,81% para FDNom e 2,81% para FDA, o que indica que o erro absoluto de predição é excessivamente alto para controle de qualidade. Mais determinante, o RPD para essas quatro variáveis foi de 1,21 para MSII, 1,01 para EE, 1,28 para FDNom e 1,27 para FDA. Esses valores indicam que o modelo não tem utilidade, pois, segundo a literatura, valores inferiores a 1,5 sugerem que os modelos não conseguem generalizar devido à baixa robustez e são incapazes de prever com precisão os teores nas amostras desconhecidas (Williams; Sobering, 1993).

O tamanho do banco de número de amostras ($n = 124$), pode ser considerada insuficiente para exibir a extrema heterogeneidade e variabilidade química dos coprodutos de etanol, como nas variáveis de MS e nas frações de fibra (FDNom e FDA), devido suas ligações com celulose e lignina, que naturalmente exige maior robustez no modelo PLS. Também, a limitações dos métodos analíticos que pode ter contribuído para a acurácia, no caso específico do EE, a subestimação dos valores

de referência é provável devido à falta de hidrólise ácida utilizando o éter acidificado, um passo que seria exigido para garantir a extração dos lipídios ligados a proteína e carboidratos presente na matriz alimentar, que são os lipídios que o éter de petróleo comum, sozinho, não consegue extrair, conseqüentemente, a acurácia dos dados usados na calibração NIRS (Silva; Queiroz, 2009; Tran *et al.*, 2010).

O modelo para MM obteve resultados satisfatórios com R^2 de 0,86 e RMSEP de 1,04%, mostrando um erro aceitável, embora não ideal. O RPD de 2,69 pode indicar uma boa capacidade preditiva, enquanto o RER de 10,41 representa uma alta utilidade prática (Williams; Sobering, 1996).

O desempenho na PB foi excepcional e superior às demais variáveis. Seu R^2 de 0,98 indica a variação real nas amostras desconhecidas, além de alcançar um RPD de 7,43 e um RER de 29,33, demonstrando boa predição. O modelo é altamente adequado para controle de qualidade e fins de rotina, sem comprometer a robustez, porém para sua utilização em larga escala é necessário aumentar o número de amostras do modelo, principalmente daquelas que apresentam teores de PB extremos, como HPDDG e Fibra seca com solúveis (DFS - *Dry Fiber with Solubles*).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, o presente trabalho alcançou seu objetivo ao obter amostras representativas de diversos coprodutos do etanol, porém o desenvolvimento dos modelos se deu forma limitada, com modelos aplicáveis e acurados somente para matéria mineral e proteína bruta.

Como sugestão para futuros estudos, recomenda-se a expansão do banco de dados para englobar uma variabilidade e representatividade ainda maior. Este aumento na heterogeneidade é crucial para alcançar maior robustez no modelo NIRS e, conseqüentemente, para que obtenha maior acurácia e confiabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A.L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 37, n. spe, p. 260–268, jul. 2008.
- AGELET, L. E.; HURBURGH, C. R. A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 40, n. 4, p. 246–260, 29 out. 2010.
- ALMEIDA, F. (2009). Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril. 2009. Tese (Doutorado), Instituto Superior Técnico.
- ALMEIDA, M. T. C. et al. Predições da espectroscopia no infravermelho próximo podem determinar a digestibilidade e o consumo alimentar de cordeiros confinados. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v. 70, n. 2, p. 597–605, mar. 2018.
- ALOMAR, D. et al. Prediction of the composition of fresh pastures by near infrared reflectance or interactance-reflectance spectroscopy. *Chilean Journal of Agricultural Research*, v. 69, n. 2, p. 198–206, 2009.
- ALVES, J. O. et al. Síntese de nanomateriais de carbono a partir do resíduo de milho (DDGS). *Química Nova*, v. 35, n. 8, p. 1534–1537, 2012.
- AOAC. (2005). *Official Methods of analysis of AOAC International* (18th ed.). AOAC.
- ARZANI, H. et al. Estimating Nitrogen and Acid Detergent Fiber Contents of Grass Species using Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS). *Journal of Rangeland Science*, v. 5, n. 4, p. 260–268, out. 2015.
- ASTM E 1655-00. 2000. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. Baath, G. S., H. K. Baath, P. H. Gowda, J. P. Thomas, B. K. Northup, S. C. Rao, and H. Singh. 2020c. Predicting forage quality of warm-season legumes by near infrared spectroscopy coupled with machine learning techniques. *Sensors*. 20:1–15. doi:10.3390/s20030867.
- BARBOSA, L.C. Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BECKER, A. M. B. et al. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) analysis of distillers dried grains with solubles (DDGS) in Brazil. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 18, n. 4, p. 249-255, 2010.
- BOTELHO, B. G.; DANTAS, K. C. F.; SENA, M. M. Determination of allura red dye in hard candies by using digital images obtained with a mobile phone and N-PLS. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 167, p. 44–49, 2017.
- DELLAIT. Composition of fat in distillers grains. Brookings, SD: Dellait - Animal

Nutrition & Health, 2019. Disponível em: <https://dellait.com/insights/composition-of-fat-in-distillers-grains/>. Acesso em: 18 mar. 2026.

BÖTTGER, C.; SÜDEKUM, K.-H. Review: protein value of distillers dried grains with solubles (DDGS) in animal nutrition as affected by the ethanol production process. *Animal Feed Science and Technology*, v. 244, p. 11–17, out. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. *Milho*. Brasília: MAPA, [s.d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/relacoes-internacionais/documentos/Milho.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2025.

BUCKNER, C. D. et al. Cattle CODE: Coproduct Optimizer Decision Evaluator. v. 46, n. 4, 1 ago. 2008.

BUONAIUTO, G. et al. The accuracy of NIRS in predicting chemical composition and fibre digestibility of hay-based total mixed rations. *Italian Journal of Animal Science*, v. 20, n. 1, p. 1730–1739, 1 jan. 2021.

BUOSI, J. P.; DIAN, P. H. M. Grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS) na alimentação de ruminantes. *Boletim Técnico da Universidade Camilo Castelo Branco. Departamento de Produção Animal*, 11. Descalvado, 2014.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. *Handbook of near-infrared analysis*. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

CHAGAS, L. et al. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus* spp. *Ciência Florestal*, v. 21, n. 3, p. 591–599, 30 set. 2011.

COSTA FILHO, P. A. Estudo comparativo de técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo. 2003. 201p. Tese (doutorado), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, São Paulo.

CUNHA, R. L. et al. Teor de enxofre no DDGS e seus impactos na saúde de vacas leiteiras. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 49, n. 3, p. e2020-0100, 2020.

DE, C. Desenvolvimento e validação de modelos quimiométricos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo para a predição de parâmetros do caldo e da biomassa do sorgo sacarino visando à produção de etanol. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/items/81755d54-c313-4f65-b9d9-b880cd837ffb>>. Acesso em: 29 nov. 2025.

DEBUS, B. et al. A simple design atomic emission spectrometer combined with multivariate image analysis for the determination of sodium content in urine. *Analytical Methods*, v. 9, n. 21, p. 3237–3243, 1 jun. 2017.

DEEPA, K.; SENTHILKUMAR, S.; KALPANA, K. et al. NIRS in animal sciences. *Inter. J. Sci.*, v.5, p.605-610, 2016.

DIAN et al. Composição bromatológica e digestibilidade in vitro de grãos secos de destilaria com solúveis. *Ars Veterinaria*, v. 37, n. 3, p. 112–112, 29 set. 2021.

DIRCEU, J. et al. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1149447/1/final10026.pdf>>.

DOZIER, W.A, MCCAFFERTY, K., HESS, J.B. Growth and meat yield responses of Ross x Ross 708 male broilers fed diets formulated with distillers dried grains with solubles varying in ether extract content and inclusion rate from 1 to 49 days of age. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3382/japr/pfw043>.

EMBRAPA. Dia Nacional do Milho - a importância do milho para o agronegócio brasileiro. *Portal Embrapa*, 24 maio 2024. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/89583335/artigo-dia-nacional-do-milho---a-importancia-do-milho-para-o-agronegocio-brasileiro>. Acesso em: 10 jun. 2025.

Erickson, G. E., Buckner, C. D. & Klopfenstein, T. J. 2010. Feeding Corn Milling Coproducts to Feedlot Cattle. 3rd edition nov. 2010. Dpt. of Animal Science Univ of Nebraska–Lincoln

EUCLIDES FILHO, K. Produção de bovinos de corte e o trinômio genótipo-ambiente-mercado. Campo Grande, MS: Embrapa Gado de Corte, 2000. 61 p. (Embrapa Gado de Corte. Documentos, 93).

EVANGELISTA, C.; BASIRICÒ, L.; BERNABUCCI, U. An Overview on the Use of Near Infrared Spectroscopy (NIRS) on Farms for the Management of Dairy Cows. *Agriculture*, v. 11, n. 4, p. 296, 1 abr. 2021.

FERNANDES, A. M. F. Uso da espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (NIRS) para previsão da composição bromatológica de vagens de algaroba e palma forrageira. Dissertação de Mestrado—Sobral: Universidade Estadual Vale do Acaraú, 2015.

FERRAZ, J. B.; FELÍCIO, P. E. Production systems – an example from Brazil. *Meat Science*, Amsterdam, v. 84, n. 2, p. 238–243, 2010.

FERREIRA, M. A.; URBANO, S. A. Novas Tecnologias para Alimentação de Bovinos Leiteiros na Seca. *Revista Científica de Produção Animal*, v. 15, n. 1, p. 42–52, 30 jun. 2013.

FERREIRA, M. H.; BRAGA, J. W. B.; SENA, M. M. Development and validation of a chemometric method for direct determination of hydrochlorothiazide in pharmaceutical samples by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 158–164, jul. 2013.

FERREIRA, M. M. C. Calibração – Métodos de Regressão. In: FERREIRA, M. M. C. (Ed.). *Quimiometria – conceitos, métodos e aplicações*. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015. p. 251–358.

FONTANELI, Renato Serena; PEREIRA DOS SANTOS, Henrique; FONTANELI, Roberto Serena. Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região Sul-Brasileira. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Trigo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Passo Fundo, RS, n. 1º, p. 1-96, 13 jan. 2009. Disponível em: <https://www.fucap.edu.br/biblioteca/livros/livro7.pdf> . Acesso em: 26 mar. 2025.

GENRO, T. C. M; G, O. M. Informações básicas sobre coleta de amostras e principais análises químico-bromatológicas de alimentos destinados à produção de ruminantes. Embrapa.br, 17 ago. 2012.

GOES, Rafael Henrique de Tonissi e Buschinelli de; SILVA, Luiz Henrique Xavier da; SOUZA, Kennyson Alves de. Alimentos e alimentação animal. Dourados: UFGD, 2013.

HOFFMANN, A. Eficiência da substituição do farelo de algodão por DDGS na produção de bovinos de corte. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista – Unesp. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 84 p. Jaboticabal, 2019.

HOSSAIN, M. E. et al. Near-infrared spectroscopy for analysing livestock diet quality: A systematic review. *Heliyon*, v. 10, n. 22, p. e40016, nov. 2024.

HUIDA, L.; VÄÄTÄINEN, H.; LAMPILA, M. Comparison of dry matter contents in grass silages as determined by oven drying and gas chromatographic water analysis. *Annales Agriculturae Fenniae, Jokioinen*, v. 25, p. 215-230, 1986.

J.L. VERACINI et al. Effects of high fat, modified wet, corn distiller's grains plus solubles on beef steer performance and carcass characteristics. *Livestock Science*, v. 157, n. 1, p. 151–161, 1 out. 2013.

KENNARD, R. W.; STONE, L. Computer Aided Design of Experiments. *Technometrics*, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1 fev. 1969.

KERR, B. J.; DOZIER, W. A.; SHURSON, G. C. Lipid digestibility and energy content of distillers' corn oil in swine and poultry¹. *Journal of Animal Science*, v. 94, n. 7, p. 2900–2908, 1 jul. 2016.

KIM, Y. et al. Composition of corn dry-grind ethanol byproducts: DDGS, wet cake, and thin stillage. *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 5165-5176, 2008.

KLOPFENSTEIN, T. J.; ERICKSON, G. E.; BREMER, V. R. BOARD-INVITED REVIEW: Use of distillers by-products in the beef cattle feeding industry¹. *Journal of Animal Science*, v. 86, n. 5, p. 1223–1231, 1 maio 2008.

LANDAU, S.; GLASSER, T.; DVASH, L. Monitoring nutrition in small ruminants with the aid of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technology: A review. *Small Ruminant Research*, v. 61, n. 1, p. 1–11, jan. 2006.

LAVINE, B. *User-friendly guide to multivariate calibration and classification*, Tomas Naes, Tomas Isakson, Tom Fearn and Tony Davies, NIR Publications, Chichester, 2002, ISBN 0-9528666-2-5, £45.00. *Journal of Chemometrics*, v. 17, n. 10, p. 571–572, out. 2003.

LEE, Y.-G. et al. Genome-edited *Saccharomyces cerevisiae* strains for improving quality, safety, and flavor of fermented foods. *Food Microbiology*, v. 104, p. 103971, jun. 2022.

LI, C. et al. Ruminal and intestinal amino acid digestion of distiller's grain vary with grain source and milling process. *Animal Feed Science and Technology*, v. 175, n. 3-4, p. 121–130, ago. 2012.

LIM, C.; YILDIRIM-AKSOY, M. Distillers dried grains with solubles as an alternative protein source in fish feeds. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://cales.arizona.edu/azaqua/ista/ISTA8/FinalPapers/keynote%20speaker%20PDF/ChhornLim.pdf>>.

LIN, X.; COWLING, W. A.; FROST, J. P. Levels of sulfur in distillers dried grains with solubles and risk assessment for ruminant feeding. *Journal of Animal Science*, v. 90, n. 7, p. 2357-2364, 2012.

LIU, N. et al. Effects of corn distillers dried grains with solubles and xylanase on growth performance and digestibility of diet components in broilers. *Animal Feed Science and Technology*, v. 163, n. 2-4, p. 260–266, fev. 2011.

LOBOS, I. et al. Evaluation of potential NIRS to predict pastures nutritive value. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 13, n. 2, p. 463–468, 2013.

LONG, Mark R.; BLASI, Dale A.; GEORGE, Julie A.; TRACY, Benjamin P. *Using Distillers Grains in the U.S. and International Livestock and Poultry Industries*. Ames, IA: Iowa State University, 2013. Disponível em: <https://dr.lib.iastate.edu/entities/publication/259ed4f9-a477-46af-b1d3-cce5a8277d33>. Acesso em: 12 jun. 2025.

MapBiomass Brasil. Disponível em: <<https://brasil.mapbiomas.org/2024/12/06/pastagem-soja-e-cana-ocupam-77-da-area-de-agropecuaria-no-brasil/>>.

MARTENS, H.; NAES, T. *Multivariate Calibration*. [s.l.] John Wiley & Sons, 1992.

MARTENS, H.; NAES, T. *Multivariate calibration*. New York: Wiley, 1996.

MEDEIROS, S. R.; MARINO, C. T. Capítulo 3 - Proteínas na nutrição de bovinos de corte. In: MEDEIROS, S. R.; GOMES, R. C.; BUNGENSTAB, D. J. (Ed.). *Nutrição de bovinos de corte: Fundamentos e aplicações*. 1a edição, 176 p. Brasília, DF: Embrapa, 2015.

MELQUIADES, F. L. et al. Direct determination of sugar cane quality parameters by X-ray spectrometry and multivariate analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 43, p. 10755–10761, 2012.

MILLMIER, A. et al. Near-infrared sensing of manure nutrients. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 43, n. 4, p. 903–908, 2000.

N. GOLDSHLEGER; CHUDNOVSKY, A.; R. BEN-BINYAMIN. Predicting salinity in tomato using soil reflectance spectra. *International Journal of Remote Sensing*, v. 34, n. 17, p. 6079–6093, 2 maio 2013.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING, AND MEDICINE. *Nutrient Requirements of Beef Cattle: Eighth Revised Edition*. Washington, DC: The National Academies Press, 2016. DOI: <https://doi.org/10.17226/19014>.

National Research Council – NRC. 2016. *Nutrient Requirements of Beef Cattle: Eighth Revised Edition*. Washington, DC: The National Academies Press. <http://doi.org/10.17226/19014>.

NETO, O. R. O uso dos subprodutos do etanol de milho na nutrição de bovinos. Scot Consultoria. Botucatu-SP, 2018. Disponível em: <https://www.scotconsultoria.com.br/noticias/entrevista/48948/o-uso-dos-subprodutos-do-etanol-de-milho-na-nutricao-de-bovinos.htm>. Acesso em: 12 de junho de 2025.

NUNES, P. G. A. Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada aplicada as Espectrometrias UV-VIS e NIR. 2008. Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil.

OLIVEIRA, D. M. Análise de forragens por espectroscopia no infravermelho próximo, espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser e fusão de dados. Dissertação de Mestrado—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2017.

PARRINI, S. et al. Can grassland chemical quality be quantified using transform near-infrared spectroscopy? *Animals*, v. 12, n. 1, p. 1–12, 2022.

PARRINI, S. et al. Use of FT-NIRS for determination of chemical components and nutritional value of natural pasture. *Italian Journal of Animal Science*, v. 17, n. 1, p. 87–91, 2018.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1026, p. 8–36, out. 2018.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PAVIA, D.L.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M. Introdução à espectroscopia. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, A.F.C. Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil.

Pesquisa da Pecuária Municipal | IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html>>.

PIMENTEL, M.F.; NETO, B.B. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. Química Nova, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.

PRICE, N.C; DWEK, R.A; RATCLIFFE, R.G; WORMALD, M. Principles and problems in physical chemistry for biochemists. 3º ed. Oxford University press, 2001.

PROCREARE_WP. Pecuária no Brasil - Procreate. Disponível em: <<https://procreate.com.br/pecuaria-no-brasil>>. Acesso em: 30 nov. 2025.

PRINCE, S. et al. Anais da 49ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia A produção animal no mundo em transformação Brasília -DF, 23 a 26 de Julho de 2012 Efeito da temperatura da amostra na análise de fezes por infravermelho próximo (NIR) com tecnologia de transmissão por arranjo de diodo 1. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1104199/1/CNPC2012Efeito.pdf>>. Acesso em: 8 dez. 2025.

RANIA MARIE BUENAVISTA; KALIRAMESH SILIVERU; ZHENG, Y. Utilization of Distiller's dried grains with solubles: A review. Journal of agriculture and food research, v. 5, p. 100195–100195, 1 set. 2021.

REICH, G. (2005). Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, n.57, p. 1109-1143, 2005.

REIS, R. A.; ELIÉDER PRATES ROMANZINI. O que esperar do uso de DDG na pecuária de corte? 1 jan. 2020.

REVISTA AGROPECUÁRIA. Pecuária intensiva X extensiva para gado de corte: Quais são as diferenças? 13 fev. 2019. Disponível em: <https://www.revistaagropecuaria.com.br/2019/02/13/pecuaria-intensiva-x-extensiva-para-gado-de-corte-quais-sao-as-diferencas/>. Acesso em: 6 jun. 2025.

Revista Eletrônica. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://nutritime.com.br/wp-content/uploads/2020/02/Artigo-471.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2025.

RIVERA RIVERA, A.; ALBA MALDONADO, J. M. Revisión: Nirs en el análisis de alimentos para la nutrición animal. Revista Ingenio, v. 13, n. 1, p. 199–211, 15 jun.

2017.

ROCHA, Ana Carolina B. S.; BARBOSA, Cristiana C. Vale; ALMEIDA, Gustavo S. S. de; GONÇALVES, Laís C.; PEREIRA, Pedro H. G.; FONSECA, Vanessa S. M. Histórico. Centro de Sensoriamento Remoto – UFMG. Disponível em: <https://csr.ufmg.br/pecuaria/portfolio-item/historico-3/>. Acesso em: 6 jun. 2025.

ROSSETO, R.E; MADALENA, L.C.S; OLIVEIRA A.F; CHANG, P; PRIMIERI, B.F; FRIGO, E.P; SANTO, R.F. Panorama do Etanol Brasileiro. In: II SEMINÁRIO DE ENGENHARIA DE ENERGIA NA AGRICULTURA, 2., 2017, Cascavel. Anais [...] Cascavel: Acta Iguazu, 2017. v. 6, p. 13-22.

RUKUNDO, I. R. et al. Comparing the Use of Handheld and Benchtop NIR Spectrometers in Predicting Nutritional Value of Forage. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 37, n. 1, p. 171–181, 2021.

SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. The application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) to forage analysis. In: FAHEY JR., G. C. Forage quality evaluation and utilization. Madison: American Society of Agronomy, 1994. p. 406-449.

SIESLER, H.W; OZAKI, Y; KAWATA, S; HEISE, H.M. Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications. Wiley-VCH. 2002.

SILVA, D.M. da; QUEIROZ, A.C. de. Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. 3. ed. Viçosa: UFV, 2009.

SILVA, J. R.; PERES NETTO, D.; SCUSSEL, V. M. Grãos secos de destilaria com solúveis, aplicação em alimentos e segurança. Revisão. *Pubvet*, v.10, n.3, p. 257-270, 2016.

ANTUNES, S. L. **Inclusão de novos coprodutos derivados do processo de produção de etanol de milho em dietas de terminação de bovinos.** 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal e Pastagens) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11139/tde-30042020-123459/publico/Silvio_Luis_Antunes_versao_revisada.pdf. Acesso em: 18 mar. 2026.

SMITH, D. R.; JOHNSON, O. A. Sulfur toxicity in ruminants: mechanisms and prevention. *Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice*, v. 31, n. 2, p. 239-253, 2015.

SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. UNEM: produção de DDG deve aumentar 31,60% na safra 2024/25. *Notícias do Agro*, 2 jul. 2024. Disponível em: <https://sna.agr.br/unem-producao-de-ddg-deve-aumentar-3160-na-safra-2024-25/>. Acesso em: 14 abr. 2025.

SOTELO, F.F. Aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica.

2006. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOUZA, A. M. DE et al. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Química Nova*, v. 36, n. 7, p. 1057–1065, 2013.

SOUZA, D. M.; MADARI, B. E.; GUIMARÃES, F. F. Aplicação de técnicas multivariadas e inteligência artificial na análise de espectros de infravermelho para determinação de matéria orgânica em amostras de solos. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1738–1745, 2012.

STOCK, L. A.; ZOCCAL, R.; CARVALHO, G. R.; SIQUEIRA, K. B. Competitividade do agronegócio do leite brasileiro. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2011. 326 p.

STOCK, R. A., J. M. LEWIS, T. J. KLOPFESTEIN. Review of new information on the use of wet and dry milling feed by-products in feedlot diets. *J. Anim. Sci.* 78(E-Suppl.). 2000.

Third Edition T Third Edition Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS) A GUIDE TO. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.canr.msu.edu/uploads/236/58572/cfans_asset_417244.pdf

TJARDES, K. Feeding Corn Distiller's Coproducts to Beef Cattle. Disponível em: <https://openprairie.sdstate.edu/extension_extra/61>. Acesso em: 30 nov. 2025.

TORNIAINEN, J. et al. Open-source python module for automated preprocessing of near infrared spectroscopic data. **Analytica Chimica Acta**, v. 1108, p. 1–9, 29 abr. 2020.

TRAN, H. et al. "Global" and "local" predictions of dairy diet nutritional quality using near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Dairy Science*, v. 93, n. 10, p. 4961–4975, out. 2010.

UDOP – União dos Produtores de Etanol de Milho. *Etanol de milho: para que serve, como é feito e quais as vantagens*. São Paulo, 09 dez. 2024. Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2024/12/09/etanol-de-milho-para-que-serve-como-e-feito-e-quais-as-vantagens.html>>. Acesso em: 11 jun. 2025.

UNEM – União Nacional do Etanol de Milho. *Brasil passa a exportar DDG/DDGS à Colômbia*. s.l., s.d. Disponível em: <https://etanoldemilho.com.br/brasil-passa-a-exporta-ddg-ddgs-a-colombia/>. Acesso em: 11 jun. 2025.

UNEM, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 37, n. spe, p. 260–268, jul. 2008.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de

mérito em calibração multivariada. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 21, p. 8331–8338, 2007.

VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *Journal of Dairy Science*, v. 74, n. 10, p. 3583–3597, out. 1991.

WEISS, W. P.; ST-PIERRE, N. R. Perspective and Commentary: Variation in nutrient composition of feeds and diets and how it can affect formulation of dairy cow diets. *Applied Animal Science*, v. 40, n. 5, p. 608–618, out. 2024.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near-infrared calibrations. In: DAVIES, A. M. C.; WILLIAMS P. L. (Eds.). *Near infrared spectroscopy: the future waves*. Chichester: NIR Publications, 1996. p. 185–188.

WILLIAMS, P. Sampling, Sample Preparation, and Sample Selection. In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Eds.). *Handbook of Near-Infrared Analysis*. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 267–298.

WILLIAMS, P. The RPD Statistic: A Tutorial Note. *NIR news*, v. 25, n. 1, p. 22–26, 1 fev. 2010.

WILLIAMS, P.C. Commercial Near-Infrared Reflectance Analysers. In: WILLIAMS, P.C.; NORRIS, K.H. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 1987. p.107-142.

YANG, K. et al. By-Product Feeds: Current Understanding and Future Perspectives. *Agriculture*, v. 11, n. 3, p. 207, 3 mar. 2021.