

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

Estudo da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). Douglas W. M. Flores¹; Amanda M. Labegalini³; Marcos D. Ferreira²; Luis A. Colnago²; Marta H. F. Spoto¹;

¹ ESALQ/USP – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Av. Pádua Dias, 11 – CP 9 – 13418-900 – Piracicaba-SP. douglasflores@usp.br; martaspoto@usp.br; ² EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP. marcos.david@embrapa.br; luiz.colnago@embrapa.br; ³ Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, amanda.labegalini@gmail.com

RESUMO

Atualmente os métodos utilizados na determinação do rendimento de suco e valor de pH de laranjas são métodos destrutivos. Uma alternativa a estes métodos é o uso da técnica de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) associado a modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). O objetivo deste trabalho é explorar o MIR avaliando os métodos de pré-processamento (Normalização 0-1, Variação Normal Padrão, primeira e segunda derivadas) de seus sinais, para a construção de modelos de PLS para o rendimento de suco e valor de pH. O resultado dos modelos de PLS para valores de rendimento de suco foram insatisfatórios, $r_{\text{Val}} = 0,3$ e $\text{SEV} = 4,46$. Já o modelo de PLS utilizando o pré-processamento de normalização (0-1) e aplicação da segunda derivada para predição de valores de pH apresentou o melhor resultado $r_{\text{Val}} = 0,87$ e $\text{SEV} = 0,097$, indicando alta correlação e baixos erros de predição do pH em laranjas Valência intactas.

PALAVRAS-CHAVE: *MIR, PLS, Laranjas Valência, parâmetros de qualidade.*

ABSTRACT

Study of the mid-infrared application to predict post-harvest parameters of intact oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck).

Nowadays the methods used to determine the yield of juice and pH value of the juice are destructive methods. An alternative to these methods is the use of spectroscopy in the medium infrared associated to partial least squares regression models (PLS). The aim of this study is to explore the mid-infrared spectroscopy by evaluating the signals preprocessing methods (Standards 0-1, Variation Normal Standard, first and second

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

34 *derivatives) for the construction of PLS models for the juice yield and value pH. The*
35 *result of PLS models for juice yield values has been unsatisfactory, rVal SEV = 0.3 and*
36 *= 4.46. On the other hand the PLS model using pre-processing standards (0-1) and*
37 *implementing of the second derivative to predict pH values showed results rVal = 0.87*
38 *and SEV = 0.09 indicating high correlation and low error pH prediction from intact*
39 *Valencia oranges.*

40 **Keywords:** MIR, PLS, Valencia Oranges, quality parameters.

41

42 **INTRODUÇÃO**

43 A citricultura se destaca mundialmente como sendo uma das culturas mais produzidas
44 no mundo. O suco mais consumido é o de laranja, representando, em 2013, 48% do
45 consumo mundial de suco 100% natural (ANESC, 2014).

46 O rendimento de suco das laranjas desempenha um papel primordial para a indústria,
47 devido à influência que as propriedades físicas e químicas têm sob a fruta durante a pós-
48 colheita (COSTA et al., 2004). Além disso, quanto maior o rendimento de suco
49 processado, menor o custo da produção (ARAUJO, 2001; SILVA, 2000). Outra
50 propriedade interessante nos sucos é o valor de pH, este parâmetro em sucos cítricos
51 pode ser uma melhor forma de expressar a acidez, pois avalia também os ácidos não
52 dissociados totalmente, os quais influenciam no amadurecimento do fruto e no paladar.
53 O pH é um parâmetro importante do ponto de vista do processamento, pois tem
54 influência sobre ação de enzimas e microrganismos. Geralmente o pH varia no suco de
55 laranjas Valência entre 2,9 e 3,9 (CLEMENT, 1964).

56 De outro lado, os métodos para se obter o rendimento de suco e o valor de pH são
57 invasivos e necessitam que o analista corte a fruta a ser analisada para a extração do
58 suco, então determinar o rendimento e o valor de pH.

59 O desenvolvimento de técnicas de medida não invasivas é desejável para frutas, pois,
60 auxiliam no monitoramento em tempo real e *on-line* dos parâmetros de qualidade como,
61 por exemplo, o rendimento de suco e o valor de pH. Isto sem a necessidade de se
62 descartar o fruto. Assim, permitindo avanços em estudos relacionados à pós-colheita e
63 aumento do controle dos processos em indústrias de suco.

64 Um sistema que pode ser explorado para desenvolver análises não invasivas é o
65 equipamento de espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR). Em estudos

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

66 recentes (OLIVEIRA et al., 2014), os pesquisadores utilizaram a espectroscopia de
67 infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) para investigar e comparar as predições de
68 parâmetros de maturação de maracujá como açúcares e ácidos orgânicos, onde a técnica
69 de infravermelho médio demonstrou resultados superiores para açúcares totais em
70 relação ao NIR. Ainda, existem estudos que também compararam o NIR e MIR para
71 predizer valores de amido, amilose e proteína em diferentes endospermas moídos de
72 feijão, onde obtiveram resultados satisfatórios pelos dois equipamentos (PLANS et. Al.,
73 2013).

74 Com base nestes estudos, o objetivo inicial deste trabalho é explorar a espectroscopia
75 de infravermelho médio para avaliar a construção de modelos de calibração de regressão
76 por mínimos quadrados parciais (PLS), testando diferentes ferramentas de pré-
77 processamento do sinal para criar um modelo de predição do rendimento de suco e valor
78 de pH em laranjas valência intactas.

79

80 **MATERIAL E MÉTODOS**

81 Amostras

82 As laranjas utilizadas neste experimento foram colhidas manualmente por colhedores de
83 fazendas comerciais no interior do estado de São Paulo, Brasil. Ao todo foram
84 utilizados 60 frutos da variedade Valência. Após as colheitas os frutos foram
85 transportados até a unidade da Embrapa Instrumentação de São Carlos, SP, Brasil, onde,
86 as frutas foram selecionadas e realizados os experimentos.

87

88 Potencial Hidrogeniônico (pH)

89 A medida foi realizada com equipamento pHs-3B pH meter em 20ml de suco para cada
90 repetição em triplicata.

91

92 Rendimento de suco (%)

93 Para obter o rendimento de suco, utilizou-se o peso da massa do suco extraído (g)
94 dividido pela massa fresca do fruto (g) multiplicado por 100, sendo o resultado expresso
95 em porcentagem.

96

97 Medidas de espectroscopia de infravermelho médio (MIR)

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

98 As medidas na região do infravermelho médio foram realizadas no equipamento Cary
99 630 (Agilent, Walnut Creek, CA, EUA) utilizando o acessório de reflectância total
100 atenuada (ATR). Os espectros foram coletados na região entre 4000-700cm⁻¹ com uma
101 resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans cada para melhorar a relação sinal-ruído. Três espectros
102 foram adquiridos através do contato do lado equatorial da fruta inteira com casca, com o
103 cristal do acessório ATR. Cada laranja foi medida em três regiões diferentes e o sinal
104 médio foi utilizado para as análises estatísticas.

105

106 Processamentos dos dados e construção dos modelos estatísticos

107 Uma matriz n x m (amostras= n e as variáveis= m) foi construída para as análises de
108 regressão. Foram compostas pelos valores dos números de onda selecionados como
109 sendo as variáveis independentes e os valores do rendimento de suco e valores de pH
110 como variáveis dependentes. Para as análises de regressão os dados foram centrados na
111 média (*mean-center*). Foram aplicados os seguintes tipos de pré-processamento aos
112 sinais do MIR para comparação de desempenho no modelo final: Variação Normal
113 Padrão (SNV - *Standard Normal Variate*); Normalização em (0-1); Primeira e Segunda
114 Derivadas. O modelo de calibração utilizado foi por Mínimos Quadrados Parciais (PLS
115 - *Partial Least Squares*) utilizando validação interna. Para a validação interna dos
116 modelos foi utilizado o *cross validation* com *leave-one-out* interno no conjunto de
117 dados de calibração. As análises foram realizadas utilizando o *software Pirouette v. 4.5*
118 *Infometrix, Inc. Bothell - WA*.

119

120 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

121 A estatística descritiva das 60 amostras revelou valores médios de rendimento de suco
122 médio igual a 53,86%, com desvio padrão de 5,05 e valores médios de pH igual a 3,14
123 com desvio padrão de 0,20 (Tabela 1). A variação no conjunto amostral é fundamental
124 para se obter modelos preditivos, uma vez que os modelos precisam ser calibrados com
125 amostras que representem a maior variação possível existente no conjunto de amostras
126 estudados.

127 O equipamento de infravermelho médio opera entre os números de onda de 4000 a
128 700cm⁻¹. Observando a figura 1, pode-se visualizar o sinal de duas amostras com
129 diferentes valores de pH. Ainda, pode-se perceber que as variáveis da região de

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

130 intervalos entre 4000 e 3646 cm^{-1} e 3073 a 1759 cm^{-1} foram excluídas, justificados por
131 haver ruído aleatório e picos de grupos referentes a grupos C-C e C-H não identificados
132 (entre 3100 e 2500 cm^{-1}) e que não se correlacionam com rendimento de suco ou pH
133 (Figura 1). O ruído devido às bandas de absorbância a estas regiões espectrais, foram
134 removidos com objetivo de elevar as correlações de todos os modelos.

135 As bandas características da água e grupos O-H foram observadas entre 3500 cm^{-1} e
136 3073 cm^{-1} e foram mantidas, pois apresentaram altas correlações com os valores de pH.
137 O intervalo entre 1790 e 706 cm^{-1} é associado a grupos C-H e a banda próxima a 993
138 cm^{-1} é associada a polissacarídeos (Lambert, Shurvell e Cooks, 1998; Schulz e
139 Baranska, 2009).

140 Os modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando diferentes
141 pré-processamentos foram aplicados para calibração e validação interna através do
142 *cross-validation* (Tabela 2 e Tabela 3). Os resultados dos coeficientes de Pearson (r)
143 para a calibração e validação interna para os valores de pH ficaram acima de 0,82 para
144 todos os diferentes pré-processamentos utilizados. Porém, o melhor modelo de PLS foi
145 o que utilizou como pré-processamento a normalização (0-1) e segunda derivada. Este
146 modelo apresentou o melhor e mais alto coeficiente de correlação para a validação
147 (rVal) igual a 0,87 e um erro padrão da validação (SEV) baixo igual a 0,098. Resultado
148 semelhante ao encontrado por Plans e colaboradores em 2013, que aplicaram estes
149 mesmos pré-processamentos para sinais de infravermelho médio. A construção deste
150 modelo com bons resultados sugere a capacidade do infravermelho médio em medir pH
151 de laranjas Valência de forma não invasiva e com baixos valores de erro associado a
152 estes parâmetros de pré-processamento e modelo de PLS (Figura 2).

153 Para os valores de rendimento de suco, todos os modelos de PLS e diferentes pré-
154 processamentos não demonstraram altas correlações e baixos erros. Desta forma, não foi
155 possível serem validados através do *cross-validation*, porque os valores retornados
156 pelos modelos apresentaram baixos valores de correlação de validação (rVal) e altos
157 valores de erro padrão de validação (SEV), indicando, assim, baixa capacidade de
158 prever este parâmetro de qualidade pós-colheita em laranjas intactas.

159
160
161

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

162

163 CONCLUSÕES

164 Os modelos de PLS para a predição de valores de rendimento de suco apresentaram
165 resultados com baixos coeficientes de correlação de Pearson e erros padrões elevados
166 para todos os pré-processamentos testados.

167 O melhor resultado foi obtido pelo modelo de PLS, utilizando o pré-processamento de
168 normalização (0-1) e aplicação da segunda derivada para predição de valores de pH.

169 Portanto, a espectroscopia de infravermelho médio associado a modelos de regressão
170 demonstrou capacidade de obter parâmetros de qualidade de laranjas sem a necessidade
171 de destruir o fruto. Desta forma, os estudos com esta técnica serão continuados
172 avaliando novos parâmetros de qualidade com relevância para o pós-colheita.

173

174 REFERÊNCIAS

175 ARAÚJO, J. L. Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu. 2001. 85f. **Dissertação**
176 (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande,
177 2001.

178

179 ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS -
180 ANESC. Consumo de Sucos em Geral nos 40 principais mercados – Detalhado. Dados
181 2014. Disponível em: <[http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/consumo/suco-](http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/consumo/suco-de-laranja-detalhado-264758-1.asp)
182 [de-laranja-detalhado-264758-1.asp](http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/consumo/suco-de-laranja-detalhado-264758-1.asp)>. Acesso em: 25 ago. 2014.

183

184 CLEMENTS, R.L. (1964). Organic acids in citrus fruits. I. Varietal differences. **Journal**
185 **of Food Science**, 29, 278–280.

186

187 COSTA, W. S.; SUASSUNA FILHO, J.; MATA, M. E. R. M. C.; QUEIROZ, A. J.
188 Influência da concentração de sólidos solúveis totais no sinal fotoacústico de polpa de
189 manga. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 6, n. 2, p. 141-147, 2004.

190

191 LAMBERT, J. B.; SHURVELL, H. F.; A, L. D.; COOKS, R. G. (1998). **Organic**
192 **structural spectroscopy**. NJ: Prentice-Hall, Inc.

193

194 OLIVEIRA, G. A., CASTILHOS, F., MARIE-GENEVIÈVE, C., RENARD, C. Bureau,
195 S. Comparison of NIR and MIR spectroscopic methods for determination of individual
196 sugars, organic acids and carotenoids in passion fruit, **Food Research International**,
197 Volume 60, June 2014.

198

199 PLANS, M., SIMÓ, J., CASAÑAS, F., SABATÉ, J., RODRIGUEZ-SAONA, L.,
200 Characterization of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by infrared spectroscopy:
201 Comparison of MIR, FT-NIR and dispersive NIR using portable and benchtop
202 instruments, **Food Research International**, Volume 54, Issue 2, December 2013.

203

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.

204 SCHULZ, H., BARANSKA, M. (2009). Fruits and vegetables. In D. -W. Sun (Ed.),
205 **Infrared spectroscopy for food quality analysis and control** (pp. 321–353).

206
207

208 **Tabela 1.** Estatísticas descritivas das 60 amostras de laranjas valência.

209 **Table 1.** Descriptive statistics of the 60 samples of valencia oranges.

Análises	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Rendimento de suco (%)	36,45	73,82	53,86	5,05
pH	2,74	3,73	3,14	0,20

210
211

212 **Tabela 2.** Resultados dos modelos de regressão para valores de pH.

213 **Table 2.** Results of the regression models for pH values.

Nº Fatores PLS	Pré-Tratamento	SEV	r Val	SEC	r Cal
10	Normalizada + 2D	0,098	0,870	0,053	0,969
8	SNV +2D	0,104	0,849	0,069	0,945
12	Normalizada + 1D	0,105	0,851	0,059	0,963
8	SNV+ 1D	0,111	0,826	0,078	0,929

214 Norm= normalização (0-1); SNV = Variação Normal Padrão; 1D = primeira derivada; 2D = segunda derivada. SEV e
215 SEC = erro padrão da validação e calibração ; rVal e rCal = coeficiente de Pearson da validação e calibração. PLS =
216 Mínimos Quadrados Parciais.

217 Norm = normalization (0-1); SNV = Normal Variation Pattern; 1D = first derivative; 2D = second derivative. SEV and
218 SEC = standard error of validation and calibration; rVal and RCAL = Pearson coefficient of validation and calibration.
219 PLS = Partial Least Squares.

220
221

222 **Tabela 3.** Resultados dos modelos de regressão para rendimento de suco (%).

223 **Table 3.** Results of regression models for juice yield (%).

Nº Fatores PLS	Pré-Tratamento	SEV	r Val	SEC	r Cal
4	Normalizada + 2D	4,46	0,30	3,72	0,60
3	SNV+ 2D	4,56	0,26	3,62	0,62
4	Normalizada + 1D	4,69	0,22	3,75	0,59
6	SNV+ 1D	4,77	0,27	3,38	0,70

224 Norm= normalização (0-1); SNV = Variação Normal Padrão; 1D = primeira derivada; 2D = segunda derivada. SEV e
225 SEC = erro padrão da validação e calibração ; rVal e rCal = coeficiente de Pearson da validação e calibração. PLS =
226 Mínimos Quadrados Parciais.

227 Norm = normalization (0-1); SNV = Normal Variation Pattern; 1D = first derivative; 2D = second derivative. SEV and
228 SEC = standard error of validation and calibration; rVal and RCAL = Pearson coefficient of validation and calibration.
229 PLS = Partial Least Squares.

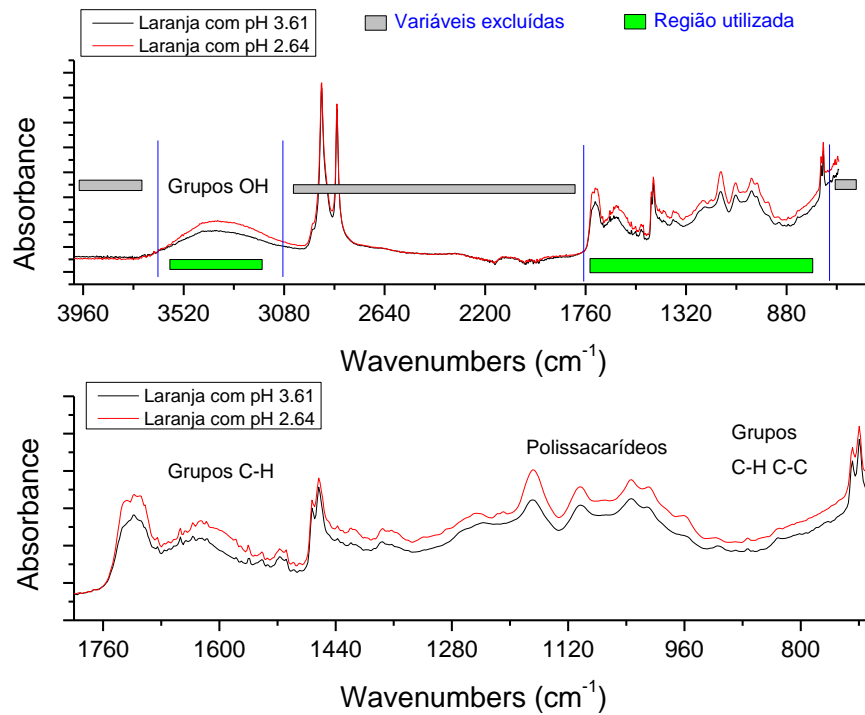
230
231

AGRADECIMENTOS

232 A analista Silviane Z. Hubinger da Embrapa Instrumentação de São Carlos, SP pelo
233 suporte técnico prestado a este trabalho.

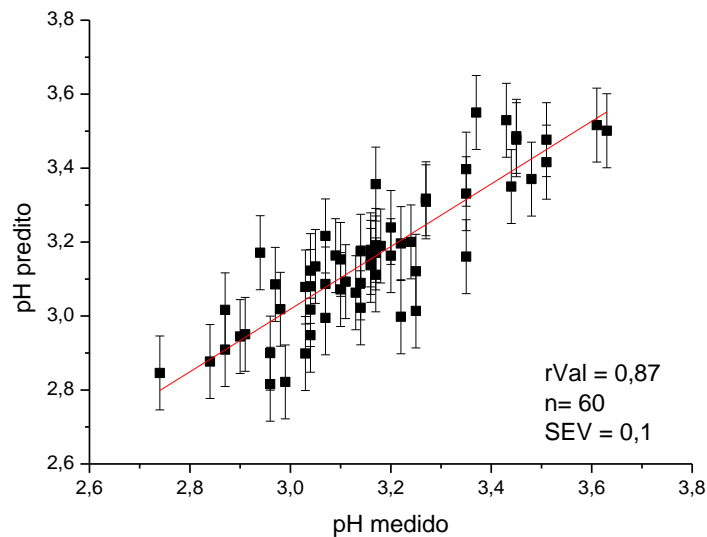
234 A Fapesp projetos nº 2013/23479-0 e 2012/20247-8 e Capes e pelo apoio financeiro.

Flores, D.W.M., Labegalini, A.M. Ferreira, M.D., Colnago, L.A., Spoto, M.H.F. 2015 Estudo preliminar da aplicação do infravermelho médio para predição de parâmetros pós-colheita de laranjas intactas (*Citrus Sinensis* L. Osbeck). In: **Congresso Brasileiro de Processamento mínimo e Pós-colheita de Frutas, Flores e Hortaliças**, 001. Anais... Aracaju-SE.



235
236
237
238
239

Figura 1: Sinais do infravermelho médio de duas laranjas com pH diferentes.
Figure 1: Medium infrared signals of two oranges with different pH values.



240
241
242

Figura 2: Correlação do melhor modelo de PLS para valores preditos e medidos de pH.
Figure 2: Scatterplot of the best model for PLS predicted vs measured pH values.