



Capítulo 3

Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR): técnica analítica não destrutiva para determinação da qualidade de manga

Emanuel José Nascimento Marques

Sérgio Tonetto de Freitas

Acácio Figueiredo Neto

Ítalo Herbert Lucena Cavalcante

INTRODUÇÃO

As frutas e seus derivados representam uma importante classe de produtos agroindustriais para o Brasil. Atualmente o país é o terceiro maior produtor, sendo responsável por cerca de 6% da produção mundial de frutas (IBRAF, 2016). Neste cenário, a fruticultura ocupa uma posição de destaque, já que o país se encontra entre os sete maiores produtores e ocupa a terceira posição no ranking mundial de exportadores da fruta (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2015; FAOSTAT, 2015). Em 2012, foram produzidas 1,25 milhões de toneladas de mangas, sendo 127.000 toneladas destinadas à exportação, resultando em receita de 137,6 milhões de dólares (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2015).

Nos últimos anos a região Nordeste tem contribuído de forma significativa para o desenvolvimento da fruticultura nacional. As condições climáticas favoráveis desta região, caracterizadas pela intensa insolação durante todo o ano, e a boa aptidão do solo em relação à irrigação são fatores que contribuem para promover a qualidade da produção irrigada de frutas (LACERDA et al., 2004; PINTO, 2008). Neste cenário, destaca-se a região do Vale do São Francisco, notadamente o polo frutícola de Petrolina-PE e Juazeiro-BA, o qual é atualmente responsável por mais de 90% das exportações de manga do país (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2015).

A manga é uma fruta climatérica e, portanto, durante a fase de maturação apresenta uma elevação na taxa respiratória, que resulta em aumento na velocidade de reações que levam ao seu amadurecimento e envelhecimento fisiológico. Assim, os frutos podem ser colhidos em um estágio de maturação pouco avançado, pois o processo de amadurecimento ocorre normalmente após a colheita (FACHINELLO & NACHTIGAL, 2009). Para garantir que as mangas cheguem aos consumidores e indústrias processadoras com qualidade adequada, é importante determinar o estágio de maturação ideal para a colheita, que dependerá do tempo necessário para que o fruto seja consumido ou industrializado. Para frutas transportadas e/ou armazenadas por longos períodos, é necessário realizar a colheita em estádios de maturação pouco avançados, mas que já tenham atingido sua maturidade fisiológica (SARANWONG et al., 2004; JHA et al., 2007; SANTOS et al., 2008; JHA et al., 2014). Para frutas transportadas e/ou armazenadas por curtos períodos, estas podem ser colhidas em estádios de maturação mais avançados o que garantirá uma maior qualidade de consumo (JHA et al., 2007; SANTOS et al., 2008; JHA et al., 2014).

Frutos colhidos em estádios de maturação pouco avançados amadurecem de forma irregular. Se colhidos muito cedo, podem não amadurecer e tornar-se impróprios para o consumo. Frutos em estádios de maturação menos avançados apresentam maior sensibi-

lidade a baixas temperaturas de armazenamento e maior tendência à perda de água por transpiração. Adicionalmente, apresentam alterações na cor, firmeza, teores de açúcares e acidez durante o período de amadurecimento. Em contrapartida, frutos colhidos em estádios de maturação mais avançados são mais sensíveis a danos mecânicos e ao ataque de microrganismos, e apresentam menor longevidade pós-colheita (SANTOS et al., 2008).

No cenário atual, embora a mangicultura seja uma atividade importante para o desenvolvimento nacional, alguns problemas relacionados à cadeia produtiva de manga ainda devem ser solucionados. A desuniformidade no amadurecimento dos frutos de um mesmo lote é um dos principais problemas encontrados pela agroindústria de manga, resultando na comercialização de frutos com diferentes estádios de maturação e qualidade (SIGRIST, 2004). Este fato promove o aumento nos índices de perdas e reduz o consumo e comercialização de manga, tanto no mercado interno como externo. A oferta de frutos heterogêneos no mercado é resultado da falta de precisão dos métodos utilizados para determinação do estágio de maturação e qualidade de consumo dos frutos, normalmente baseados em avaliações visuais (THANGARAJ & IRULAPPAN, 1989).

Algumas características visuais consideradas são a tonalidade e a cerosidade da casca, assim como o formato do ápice e do “ombro” do fruto (GENÚ E PINTO, 2002; SIGRIST, 2004). Logo, o julgamento destas características é dependente da experiência do produtor, contribuindo para o caráter subjetivo deste tipo de avaliação. Neste sentido, alguns estudos têm mostrado que o uso exclusivo das características visuais para a determinação do estágio de maturação, é ineficiente, resultando na colheita de frutos com diferentes estádios de maturação (BETEMPS et al., 2011).

A determinação do estágio de maturação no momento da colheita é, portanto, fundamental para que os produtores, principalmente os exportadores, possam planejar estratégias adequadas de armazenamento, transporte e comercialização de seus produtos. Além disso, as perdas pós-colheita podem ser reduzidas, já que a vida útil dos frutos é dependente deste parâmetro (KIENZLE et al., 2012; JHA et al., 2014). Neste contexto, vários métodos analíticos não destrutivos têm sido propostos para a determinação de parâmetros de qualidade de mangas de forma que possam ser utilizados na avaliação do estágio de maturação, na determinação do momento ideal de colheita, ou ainda, para a classificação pós-colheita dos frutos.

Atualmente, diversas técnicas analíticas não destrutivas estão disponíveis para a avaliação da qualidade de frutas e de outros produtos agrícolas, tais como: ressonância magnética nuclear, tomografia utilizando raios-x, colorimetria, fluorescência, técnicas acústicas, narizes eletrônicos, espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês near infrared), entre outras (JHA & MATSUOKA, 2000; WANG et al., 2015).

Dentre os métodos disponíveis, a espectroscopia NIR tem se destacado como técnica analítica não destrutiva para a avaliação da qualidade de mangas, já que não sofre interferência da pigmentação da casca ou devido à presença do caroço dos frutos (SARANWONG et al., 2001; SUBEDI et al., 2007). A pigmentação da casca é considerada um parâmetro de pouca robustez para a determinação do estágio de maturação das mangas. Outra vantagem da espectroscopia NIR é a capacidade de efetuar medidas extremamente rápidas, sem uso de reagentes químicos ou qualquer tipo de preparo de amostra, necessitando apenas do desenvolvimento prévio de modelos de calibração para cada material genético e condições de cultivo (SLAUGHTER, 1995; SUBEDI et al., 2007).

O uso da espectroscopia NIR tem sido proposto como um método não destrutivo para a quantificação de diversos parâmetros físico-químicos em manga, os quais podem ser utilizados para a determinação precisa do estágio de maturação (SARANWONG et al., 2004; SUBEDI et al., 2007; BETEMPS et al., 2011; MARQUES et al., 2016). Além do potencial para a determinação do estágio de maturação e qualidade dos frutos, a espectroscopia NIR também tem sido sugerida como uma técnica para prever a qualidade de consumo e vida pós-colheita de mangas a partir de análises realizadas no momento da colheita (SARANWONG et al., 2004; SUBEDI et al., 2007; NASSUR, 2013).

Recentemente, diversos estudos têm demonstrado que espectrômetros NIR portáteis podem ser utilizados adequadamente para a determinação de parâmetros de qualidade de mangas, resultando em desempenho similar aos espectrômetros NIR de bancada para este tipo de aplicação (SARANWONG et al., 2003; BETEMPS et al., 2011; JHA et al., 2012; JHA et al., 2014; MARQUES et al., 2016). Nos últimos anos, o desenvolvimento de novas tecnologias utilizadas na construção dos espectrômetros NIR permitiu a redução significativa do tamanho e do custo destes equipamentos. Assim, os espectrômetros NIR portáteis representam uma alternativa atrativa e viável para as agroindústrias e pequenos produtores, já que possuem características de tamanho e desempenho compatíveis com suas necessidades, além de possuírem menores preços quando comparados aos equipamentos de bancada. Logo, estes equipamentos possuem um grande potencial para o monitoramento da qualidade de frutos na cadeia produtiva de manga.

2 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

(NIR)

2.1 – ASPECTOS GERAIS

A espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia vibracional caracterizada pelo

uso da radiação eletromagnética compreendida entre 780 e 2500 nm. A energia dos fótons emitidos nesta faixa espectral não é suficiente para promover transições eletrônicas nas moléculas, mas é maior do que o necessário para promover as moléculas para os seus estados vibracionais excitados mais baixos (via transição vibracional fundamental), como ocorre com a espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR, do inglês, mid infrared) (PASQUINI, 2003).

Na espectroscopia NIR a amostra é irradiada utilizando-se uma fonte de radiação apropriada, que em geral é uma lâmpada de filamento de tungstênio simples ou halógena, e a radiação refletida ou transmitida é medida por meio de um detector. A intensidade de absorção da radiação eletromagnética em cada comprimento de onda dentro da faixa do NIR é registrada pelo espectrômetro, resultando no espectro da amostra analisada. O espectro é dependente de propriedades físicas e da composição química da amostra, bem como de suas características em relação ao espalhamento da radiação, que depende diretamente de sua microestrutura.

A maioria das bandas de absorção observadas no espectro NIR são resultantes de sobretons e combinações provenientes de transições vibracionais fundamentais que ocorrem na região do MIR, principalmente em ligações N-H, C-H, O-H e S-H (SKOOG et al, 2006; NICOLAI et al., 2007). As bandas de absorção na região do NIR são extremamente sobrepostas e cerca de 10 a 1000 vezes menos intensas que as bandas na região do MIR. Atualmente, o uso de fontes de radiação intensas e detectores de alta eficiência para a faixa espectral do NIR permite que a relação sinal ruído não seja comprometida (HONORATO, 2006).

Uma das vantagens da espectroscopia NIR em relação à espectroscopia MIR ou outras técnicas analíticas não destrutivas, é que a instrumentação utilizada apresenta custo mais baixo, pois os instrumentos operados nessa região podem ser construídos utilizando sistemas ópticos semelhantes aos que operam na região do UV-Vis (SKOOG et al, 2006). Além disso, os espectrômetros NIR são mais robustos, já que possuem sistema óptico menos sensível à umidade do ar.

Apesar da espectroscopia NIR atualmente ter ampla aceitação pela comunidade científica e indústrias de diferentes setores, seu uso foi negligenciado durante um longo período de tempo. Enquanto a espectroscopia MIR ganhou ampla aceitação pelos espectroscopistas, a região do NIR foi pouco utilizada desde sua descoberta, em 1800 pelo astrônomo inglês William Herschel, até poucas décadas atrás (PASQUINI, 2003). A principal razão para este fato é atribuída à complexidade dos espectros NIR, que apresentam bandas largas resultantes da sobreposição de picos individuais, dificultando sua interpretação. Assim, as primeiras publicações envolvendo a espectroscopia NIR associada à mé-

todos multivariados só surgiram em 1965 com o trabalho pioneiro de Karl Norris, sendo que a amplo uso da técnica ocorreu somente a partir da década de 1980 (BLANCO et al, 2002; PASQUINI, 2003). O desenvolvimento da microeletrônica, dos computadores e da quimiometria foi essencial para o estabelecimento e difusão da espectroscopia NIR.

2.2 – INSTRUMENTAÇÃO

Em geral, os espectrômetros NIR são constituídos pelos seguintes componentes: fonte de radiação (usualmente uma lâmpada halógena), compartimento de amostra, monocromador, detector e componentes óticos diversos, tais como lentes, colimadores, divisores de feixe, esferas de integração e fibras ópticas. Normalmente, estes instrumentos são classificados de acordo com o tipo de monocromador utilizado, que é o componente responsável pela decomposição do feixe luminoso, permitindo a seleção de comprimentos de onda específicos (PASQUINI, 2003; SKOOG et al., 2006; NICOLAI et al., 2007). As principais classes de espectrômetros NIR, classificados em função do tipo de monocromador, são descritos brevemente a seguir (item 2.2.1 até 2.2.5) (PASQUINI, 2003; SKOOG et al., 2006; FONSECA & RAIMUNDO Jr., 2007; NICOLAI et al., 2007).

2.2.1 – Espectrômetros baseados em filtros ópticos

Nestes espectrômetros, filtros ópticos são usados para realizar a seleção de comprimentos de onda. Estes instrumentos são normalmente desenvolvidos para aplicações específicas (instrumentos dedicados). Em geral, estes equipamentos apresentam baixo custo, mas possuem resolução espectral limitada.

2.2.2 – Espectrômetros baseados em Diodos Emissores de Luz (LED)

Os espectrômetros baseados em Diodos Emissores de Luz (LED, do inglês Light Emitting Diodes) seguem a tendência atual de redução de custo e tamanho, visando principalmente aplicações em campo. Estes instrumentos podem utilizar um conjunto de LEDs para fornecer radiação na região do NIR sob a forma de bandas estreitas em comprimentos de onda específicos ou utilizá-los para fornecer radiação policromática, que pode ser dispersa por meio de filtros ópticos ou grades de difração. Assim como ocorre com os instrumentos baseados em filtros ópticos, os espectrômetros baseados em LED são normalmente equipamentos dedicados, utilizados em aplicações específicas.

2.2.3 – Espectrômetros baseados em redes de difração

Neste tipo de espectrômetro, uma rede de difração ou um prisma é utilizado como monocromador para separar a radiação na região do NIR em suas frequências individuais. Estes instrumentos dispersivos podem ser baseados em redes de difração móveis ou fixas.

2.2.3.1 – Espectrômetros baseados em rede de difração Móvel

Neste tipo de instrumento, uma rede de difração côncava ou plana se movimenta constantemente, permitindo que a radiação incidente seja dispersada em suas frequências individuais e direcionadas para o detector de forma sequencial. Assim, estes equipamentos são também conhecidos como espectrômetros de varredura. Um exemplo típico deste tipo de instrumento é o espectrômetro NIR modelo XDS Rapid Content Analyzer (FOSS NIRSystems, MD, EUA), mostrado na Figura 1 a título de ilustração.

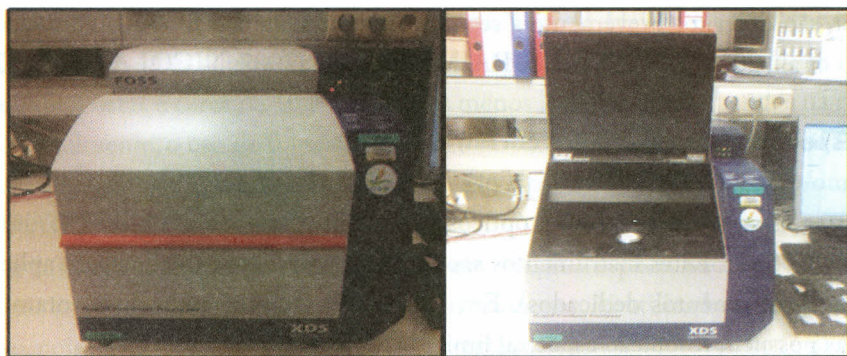


Figura 1 – Espectrômetro NIR modelo XDS Rapid Content Analyzer (FOSS NIRSystems, MD, EUA): exemplo de instrumento de bancada dispersivo, que emprega uma rede de difração móvel como tecnologia para efetuar a decomposição do feixe luminoso e seleção dos comprimentos de onda (fonte: Emanuel José Nascimento Marques).

Os espectrômetros baseados neste tipo de tecnologia foram os primeiros instrumentos fabricados para operar na região do NIR e continuam sendo utilizados atualmente. Estes espectrômetros tiveram papel fundamental no desenvolvimento e consolidação da espectroscopia NIR como ferramenta analítica.

A principal vantagem oferecida pelos espectrômetros baseados em redes de difração móveis está relacionada com o preço mais baixo quando comparados a outros instrumentos de varredura baseados em tecnologias mais modernas. Entretanto, apresentam como desvantagem a baixa velocidade de varredura, que resulta em maior tempo de análise; e

o fato de possuírem partes móveis, que limita o uso destes instrumentos para aplicações em campo ou em ambientes considerados agressivos, tais como locais sujeitos a vibrações.

2.2.3.2 - Espectrômetros baseados em rede de difração fixa

Os espectrômetros baseados neste tipo de tecnologia possuem uma rede de difração fixa, côncava ou plana, na qual a radiação incidente é dispersada em suas frequências individuais e direcionadas ao mesmo tempo para o detector, que neste caso é um arranjo de fotodiodos. Este tipo de detector é constituído por um arranjo linear de sensores de silício, ativo na faixa de 350 a 1100 nm, ou de arseneto de gálio e índio (InGaAs), ativo na faixa de 1100 a 2500 nm, que podem conter até 256 elementos independentes.

Os instrumentos baseados em redes de difração fixa permitem superar algumas limitações características dos instrumentos baseados em redes de difração móveis, já que possibilitam a obtenção de espectros em poucos milissegundos e não possuem partes móveis. Assim, estes equipamentos são adequados para uso em diversas aplicações em campo e, adicionalmente, permitem o monitoramento de amostras em tempo real. Esta tecnologia é empregada frequentemente em espectrômetros portáteis, pois permite miniaturização e maior robustez pela ausência de partes móveis. Aplicações típicas para este tipo de espectrômetro incluem linhas de classificação de frutas, bem como equipamentos montados diretamente sobre máquinas agrícolas, viabilizando o monitoramento de parâmetros de qualidade de diferentes culturas diretamente no campo (Figura 2).



Figura 2 – Equipamento HarvestLab (John Deere, IL, EUA): exemplo de sistema constituído de espectrômetro NIR baseado em rede de difração fixa como elemento dispersivo. O dispositivo pode ser montado diretamente sobre máquinas agrícolas, permitindo o monitoramento de parâmetros de qualidade de diferentes culturas diretamente no campo (fonte: <http://www.deere.com>).

Um avanço recente deste tipo de tecnologia consiste no uso de arranjos de fotodiodos como detectores associados a um tipo especial de filtro óptico, chamado de filtro linear variável (FLV). Um FLV é um tipo de filtro óptico que apresenta fisicamente o formato de cunha. Este dispositivo é um elemento óptico dispersivo dependente da posição espacial da radiação incidente, permitindo a seleção de comprimentos de onda específicos ao longo de seu comprimento. Nos instrumentos que usam esta tecnologia, o FLV é posicionado diretamente sobre o arranjo de fotodiodos, permitindo que a radiação dispersa proveniente do filtro seja direcionada diretamente para o conjunto de sensores. O princípio de funcionamento deste sistema é mostrado na Figura 3. Um exemplo típico de instrumento baseado nesta tecnologia é o espectrômetro NIR portátil modelo MicroNIR 1700 (VIAVI, CA, EUA), mostrado na Figura 4 a título de ilustração.

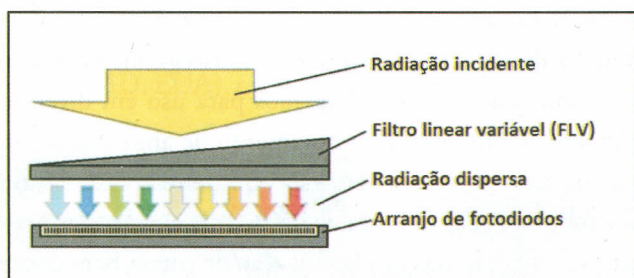


Figura 3 - Princípio de funcionamento de um filtro linear variável (FLV) associado a um arranjo de fotodiodos. Neste sistema, a radiação incidente é dispersa em suas frequências individuais em função da posição ao longo do comprimento do filtro. Em seguida, a radiação proveniente do filtro é direcionada para o conjunto de sensores (fonte: adaptado de PEDERSON et. al., 2014).

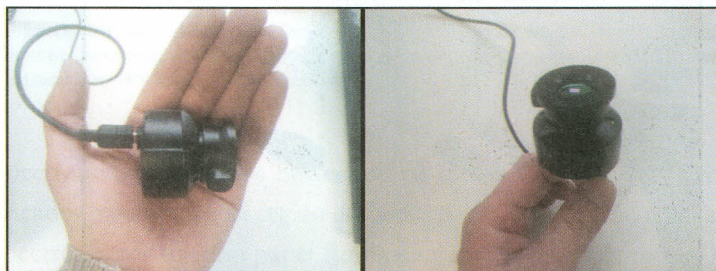


Figura 4 - Espectrômetro NIR portátil modelo MicroNIR 1700 (VIAVI, CA, EUA): exemplo de equipamento portátil dispersivo, que emprega um filtro linear variável (FLV) associado a um arranjo de fotodiodos para efetuar a decomposição do feixe luminoso e seleção dos comprimentos de onda (fonte: Emanuel José Nascimento Marques).

2.2.4 – Espectrômetros baseados em Filtros Óptico-Acústicos Sintonizáveis (AOTF)

Os instrumentos baseados em Filtros Óptico-Acústicos Sintonizáveis (AOTF, do inglês, Acousto-Optical Tunable Filters) são espectrômetros de varredura, que utilizam uma tecnologia diferente daquela empregada nos instrumentos baseados em redes de difração para separar a radiação policromática em suas frequências individuais. O monocromador destes equipamentos é um dispositivo constituído por um cristal birrefringente ao qual é acoplado um transdutor feito de material piezoelétrico, que recebe um sinal de rádio frequência e o converte em onda acústica. Esta onda acústica se propaga através do cristal e produz uma variação periódica em seu índice de refração, que é função da faixa de rádio frequência utilizada. Assim, a radiação emitida por uma fonte apropriada incide sobre o cristal e interage com as ondas acústicas, levando o cristal a refratar seletivamente bandas estreitas de comprimento de onda específicos.

Esta tecnologia permite a construção de espectrômetros sem partes móveis e capazes de realizar varreduras extremamente rápidas utilizando a região espectral do NIR, sendo possível selecionar até 2000 comprimentos de onda distintos por segundo. Em geral, a velocidade de varredura é limitada pelo tempo de resposta dos detectores utilizados.

2.2.5 – Espectrômetros baseados em Transformada de Fourier (interferométricos)

Os espectrômetros baseados nesta tecnologia não possuem qualquer componente óptico que separe a radiação policromática proveniente da fonte em suas frequências individuais, como ocorre nos instrumentos dispersivos. O funcionamento deste tipo de espectrômetro é baseado na geração de um interferograma por meio de um interferômetro do tipo “Michelson” ou de configuração similar. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier deste interferograma, que é o processo matemático pelo qual o interferograma, inicialmente no domínio do tempo, é transformado em seus componentes de frequência com suas amplitudes correspondentes, originando o espectro NIR característico.

Dentre os tipos de espectrômetros disponíveis atualmente, os instrumentos interferométricos apresentam características superiores em termos de precisão e exatidão de comprimento de onda, permitindo obter valores menores que 0,05 nm, bem como alcançar resolução menor que 1 nm. Além disso, apresentam alta relação sinal/ruído e permitem realizar varreduras rápidas, já que, neste tipo de instrumento, toda a radiação proveniente da fonte chega ao detector ao mesmo tempo.

2.3 – MODOS DE MEDIDA

Nas técnicas espectroscópicas, o resultado de uma análise é decorrente da interação entre radiação e matéria. Assim, durante a realização de uma medida, a radiação que incide sobre a amostra pode ser refletida, absorvida ou transmitida. A contribuição relativa de cada fenômeno para a medida final depende da composição química e de características físicas da amostra.

Em espectroscopia NIR a aquisição dos espectros pode ser realizada utilizando-se diferentes modos de medida, os quais são descritos brevemente a seguir (item 2.3.1 até 2.3.5) (PASQUINI, 2003; SKOOG et al., 2006; NICOLAI et al., 2007). Na Figura 5 são mostrados os principais modos de medida utilizados em espectroscopia NIR.

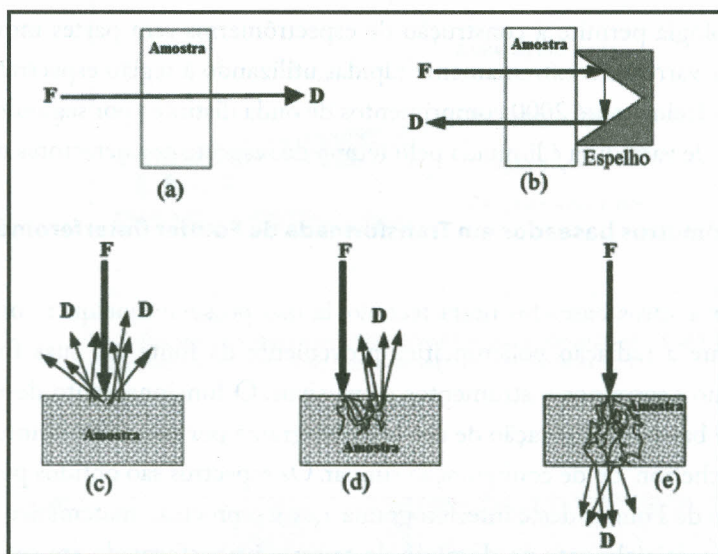


Figura 5 – Principais modos de medida utilizados em espectroscopia NIR: a) transmitância; b) transfletância; c) refletância difusa; d) interatância; e e) transmitância através de meio dispersivo (onde, "F" representa a fonte de radiação; e "D" representa o detector) (fonte: adaptado de PASQUINI, 2003).

2.3.1 – Transmitância

Em medidas realizadas por transmitância a fonte de luz é posicionada em frente ao detector, de modo que a radiação passe através da amostra. É o modo de medida frequentemente utilizado em espectroscopia UV/Vis, onde amostras líquidas transparentes são analisadas em cubetas de vidro ou quartzo, normalmente com caminhos ópticos de

1 a 50 mm.

2.3.2 – Transflectância

As medidas realizadas por transflectância são similares àquelas realizadas por transmitância, mas neste caso a fonte de luz não é posicionada em frente ao detector. Neste modo de medida, a radiação atravessa a amostra, por um caminho óptico definido, e depois é refletida por um espelho em direção ao detector. A principal diferença em relação à transmitância deve-se ao caminho óptico efetivamente percorrido pela radiação, já que esta atravessa duas vezes a amostra. O modo de transflectância é comumente utilizado em sondas de fibra óptica.

2.3.3 – Reflectância difusa

Em medidas realizadas por reflectância difusa a fonte de luz e o detector são posicionados em ângulo específico, normalmente 45°, para evitar reflexão especular. Neste modo de medida, normalmente utilizado para análise de materiais sólidos, o espalhamento e a absorção da radiação pelas partículas são fenômenos que contribuem de forma significativa para a variação da intensidade do sinal registrado pelo detector. Assim, é recomendado que sejam utilizadas técnicas de pré-processamento de dados espectrais, visando o tratamento adequado dos dados obtidos.

Um tratamento rigoroso do sinal obtido por reflectância difusa foi proposto por Kubelka e Munk (1931), originando uma equação adequada para substituir a Lei de Lambert-Beer, que só é válida para materiais transparentes e homogêneos. Entretanto, esta equação é pouco utilizada na prática, pois a medida deve ser realizada utilizando-se uma esfera de integração. Assim, utiliza-se frequentemente a equação apresentada abaixo (Equação 1), que, embora simplificada, pode ser utilizada na grande maioria dos casos envolvendo o desenvolvimento de métodos analíticos baseados em medidas de reflectância difusa.

(Equação 1)

$$f(C) = \text{Log} \frac{1}{R}$$

Onde,

C = Concentração;

R = Sinal obtido por reflectância difusa.

2.3.4 – Interactância

Em medidas realizadas por interactância a fonte de luz e o detector são posicionados paralelamente (ângulo de 0°). Em geral, neste modo de medida a radiação é capaz de penetrar mais profundamente através da amostra, em comparação ao modo de reflectância difusa, resultando em um espectro contendo mais informações a respeito da composição do material analisado.

2.3.5 – Transmitância através de meio dispersivo

Em medidas realizadas por transmitância através de meio dispersivo a fonte de luz é posicionada em frente ao detector, de modo que a radiação passe através da amostra, como ocorre no modo de transmitância. Entretanto, neste caso a análise é realizada em sólidos densos e não em amostras líquidas. Este modo de medida é frequentemente empregado em indústrias farmacêuticas para determinação quantitativa de princípios ativos em comprimidos, bem como em agroindústrias em linhas de classificação de frutas, tais como laranja e mangostim. Neste modo de medida é necessário utilizar uma fonte de radiação de alta potência, para garantir que a radiação incidente na amostra alcance o detector com intensidade suficiente para gerar um sinal útil.

3 – MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A quimiometria é uma área da química baseada na aplicação de métodos estatísticos e matemáticos para extração de informações relevantes de dados analíticos multivariados, tais como os dados provenientes de espectros na região do NIR (BARROS NETO et al., 2006). Os métodos e algoritmos pertencentes à quimiometria foram essenciais para o estabelecimento e difusão da espectroscopia NIR como uma poderosa ferramenta de análise em diversas aplicações qualitativas e quantitativas na química analítica (COSTA FILHO et al, 2002).

É importante destacar que a diferença entre dados univariados e multivariados é que nos primeiros, a análise dos dados é realizada utilizando-se uma única variável de cada vez, que pode ser, por exemplo, a concentração de uma espécie de interesse ou uma propriedade físico-química, tal como densidade, viscosidade, ponto de ebulição, entre outras. Nos dados multivariados, são analisadas mais de uma variável simultaneamente, sendo possível identificar a correlação entre elas. Assim, é possível obter um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos

Os métodos quimiométricos são amplamente utilizados no tratamento de dados

em diversas situações, tais como: planejamento e otimização de experimentos, pré-processamento de dados espectrais, reconhecimento de padrões e classificação de amostras, seleção de amostras e variáveis espectrais, e calibração multivariada (BEEBE et al, 1998). Estes métodos são indispensáveis para a interpretação adequada dos espectros NIR, pois estes apresentam bandas largas resultantes da sobreposição de picos individuais, que os tornam extremamente complexos. A Figura 6 ilustra a complexidade de um espectro NIR por meio de um espectro simulado de um material composto majoritariamente por água, açúcares, celulose e proteína. Pode-se verificar claramente que o espectro da amostra registrado pelo equipamento (linha azul de maior espessura) é resultado da sobreposição de inúmeros picos individuais correspondentes aos componentes da amostra.

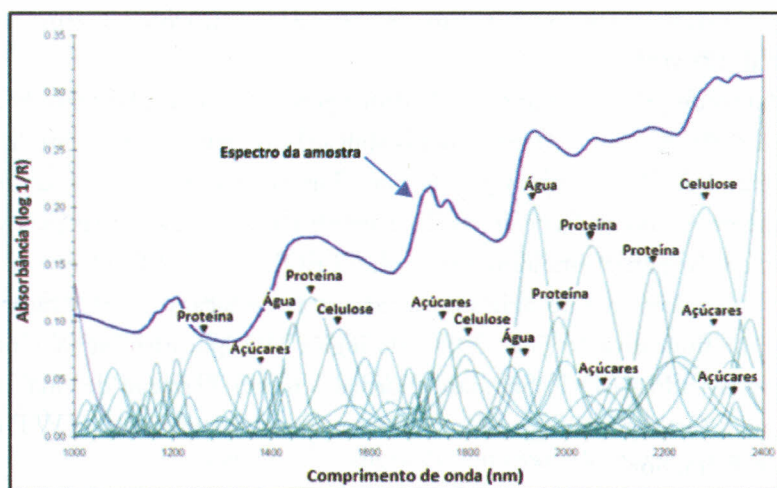


Figura 6 – Exemplo da complexidade de um espectro NIR: o espectro da amostra registrado pelo equipamento (linha azul de maior espessura) é resultado da sobreposição de inúmeros picos individuais correspondentes aos componentes da amostra. Neste caso, o material analisado é composto majoritariamente por água, açúcares, celulose e proteína (fonte: adaptado de <https://www.wur.nl/en/show/NIR-spectroscopy-1.htm>).

3.1 – PRÉ-PROCESSAMENTO DE DADOS ESPECTRAIS

O pré-processamento de dados espectrais pode ser definido como qualquer manipulação matemática dos dados realizada antes da construção dos modelos preditivos (BEEBE et al, 1998).

Em geral, os dados provenientes de espectros NIR são submetidos à diferentes técnicas de pré-processamento antes de serem utilizados no desenvolvimento de modelos qualitativos ou quantitativos, visando remoção ou redução de fontes de variação sistemá-

ticas ou aleatórias que não estejam relacionadas ao problema de interesse. As variações ocorrem normalmente devido à instabilidade do instrumento, ao espalhamento da radiação durante a realização das medidas, ou ainda devido à variabilidade das propriedades físicas das amostras (SIMÕES, 2008). Os problemas mais comuns estão associados ao espalhamento da radiação por amostras sólidas em medidas realizadas no modo de reflexão difusa ou outros fenômenos relacionados com desvios na linha de base do espectro (PASQUINI, 2003).

É importante ressaltar que a escolha da técnica de pré-processamento é uma etapa crítica da modelagem, pois a mesma pode influenciar tanto positiva quanto negativamente no desempenho do modelo. Assim, é necessário que haja uma interação entre a técnica de pré-processamento utilizada e o reexame dos dados originais, além do conhecimento da natureza dos dados, bem como do processo químico ou físico do sistema em estudo (BEEBE et al, 1998).

As técnicas de pré-processamento de dados podem ser aplicadas tanto às amostras quanto às variáveis. As técnicas mais comuns aplicadas às variáveis são: centralização dos dados na média e escalonamento. Quando estes dois pré-processamentos são realizados simultaneamente, é dito que as colunas da matriz estão autoescalonadas pela variância, ou somente, que a matriz está autoescalonada (TEÓFILO, 2013). Dentre as diversas técnicas de pré-processamento aplicadas às amostras destacam-se: suavização, derivada, correção multiplicativa de sinal (MSC, do inglês Multiplicative Signal Correction), variação normal padrão (SNV, Standard Normal Variate), correção de sinal ortogonal (OSC, do inglês Orthogonal Signal Correction) e transformada wavelet (WT, do inglês Wavelet Transformation).

3.2 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

O termo calibração, do ponto de vista da quimiometria, refere-se à construção de um modelo matemático visando estabelecer uma relação quantitativa entre os dados de saída de um instrumento (medidas instrumentais multivariadas, tais como espectros NIR) e os parâmetros físicos ou químicos de interesse previamente determinados por uma técnica analítica de referência (FERREIRA et al., 1999).

O processo de desenvolvimento de modelos de calibração multivariados pode ser dividido em duas fases: calibração e validação externa (também chamada de predição). Adicionalmente, a fase de calibração é ainda dividida em duas etapas: a calibração, propriamente dita, que tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático, que é obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis instrumentais medidas (X) com a o vetor contendo os valores das propriedades de interesse (y) determinados pelo

método de referência; e a validação interna, também conhecida como validação cruzada, que tem como objetivo principal determinar o número ideal de variáveis que devem ser incluídas no modelo, bem como estimar o seu erro médio. Pode-se considerar que esta etapa permite a otimização do modelo construído.

Após a determinação do número de variáveis que devem ser incluídas, o modelo de calibração pode ser construído, devendo este ser validado por meio de um conjunto de amostras independentes (amostras que não participaram da fase de calibração) e que tenham os valores da propriedade de interesse previamente conhecidos. Esta fase é conhecida como validação externa e tem como principal objetivo determinar a real capacidade de predição do modelo. Assim, espera-se que os valores previstos para as amostras do conjunto de validação externa sejam concordantes com os valores reais, determinados pelo método de referência (SOUZA et al., 2013).

Por fim, depois da realização das fases de calibração e validação externa, o modelo pode ser utilizado para prever propriedades de amostras desconhecidas, que possuam a mesma natureza das amostras do conjunto de calibração, a partir do seu sinal espectral (PERALTA-ZAMORA et al., 1997; FERREIRA et al., 1999). É importante ressaltar, que o desempenho preditivo do modelo desenvolvido deve ser avaliado periodicamente quando este for utilizado em análises de rotina, a fim de verificar a necessidade de atualização do mesmo. Em geral, a atualização é realizada por meio da inclusão de novas amostras de referência que representem adequadamente as variações ocorridas na matriz das amostras e/ou que permitam a compensação de flutuações instrumentais (PASQUINI, 2003).

A construção de modelos de calibração multivariados pode ser realizada por meio de diversos métodos matemáticos, dentre os quais pode-se destacar: regressão por mínimos quadrados clássicos (CLS, do inglês Classical Least Squares), regressão linear múltipla (MLR, do inglês Multiple Linear Regression), regressão em componentes principais (PCR, do inglês Principal Component Regression), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares) (BEEBE et al., 1998; NAES et al., 2002), redes neurais artificiais (ANN, do inglês Artificial Neural Networks) (CERQUEIRA et al., 2001) e máquinas de vetores de suporte por mínimos quadrados (LS-SVM, do inglês Least Squares Support Vector Machines) (CODGILL & DARDENNE, 2004; THISSEN et al., 2004).

É importante ressaltar, que métodos matemáticos de seleção de variáveis e amostras devem ser utilizados durante o desenvolvimento dos modelos de calibração, a fim de melhorar o desempenho preditivo destes. Os métodos de seleção de variáveis permitem encontrar variáveis que contenham informações relevantes para o problema de interes-

se. Enquanto, os métodos de seleção de amostras permitem separar adequadamente as amostras entre os conjuntos de calibração e validação externa, de modo que estas sejam representativas do conjunto original e que os valores de referência se encontrem dentro de uma faixa adequada para calibração e validação. Entretanto, a descrição destes métodos está além do escopo deste capítulo.

4 – APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE MANGA

4.1 – Atribuição de bandas espectrais

Em geral, as frutas e os vegetais apresentam em suas composições cerca de 80 a 90% de água, sendo a fração restante constituída por diferentes compostos, tais como carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos e outros compostos minoritários (GÓMEZ, et al., 2006). Assim, seus espectros NIR apresentam bandas de absorção largas e complexas, resultantes da sobreposição de bandas correspondentes à sobretons e combinações de modos vibracionais fundamentais, principalmente atribuídas às ligações O-H, C-H e N-H (GOLIC, et al., 2003; NICOLAÏ et al., 2009; MAGWAZA et al., 2012). Estas características podem ser visualizadas na Figura 7, onde são mostrados espectros de absorção (sem pré-processamento) provenientes de 250 mangas (“Tommy Atkins”) intactas, na faixa entre 950 e 1650 nm.

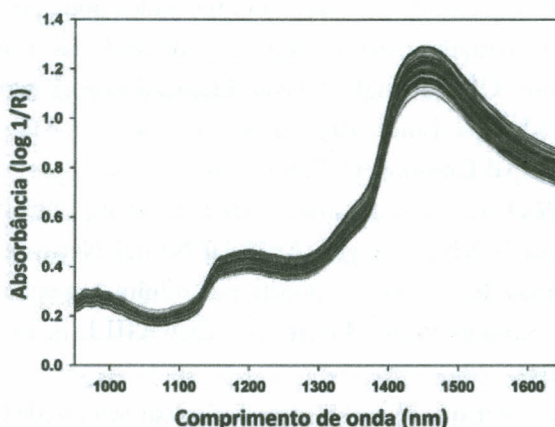


Figura 7 - Espectros de absorbância (sem pré-processamento) provenientes de 250 mangas (“Tommy Atkins”) intactas, na faixa entre 950 e 1650 nm (fonte: MARQUES et al., 2016).

A água apresenta bandas de absorção centradas em aproximadamente 970, 1450, 1950 e 2250 nm (WILLIAMS & NORRIS, 2001). Na Figura 7 é possível visualizar as bandas localizadas em 970 e 1450 nm, que correspondem ao segundo e primeiro sobretons das vibrações de estiramento de ligações O-H, respectivamente.

O amido e os açúcares encontrados nas frutas, tais como sacarose, glicose e frutose, apresentam bandas de absorção de difícil visualização, pois estão muito próximas das regiões onde a água apresenta forte absorção (Figura 7) (DELWICHE et al., 2008). Em geral, estas bandas são provenientes do segundo (920 nm) e terceiro (720 nm) sobretons de estiramento de ligações O-H, e terceiro (910 nm) e quarto (750 nm) sobretons de estiramento de ligações C-H (GOLIC et al., 2003; SUBEDI et al., 2007). Adicionalmente, a banda de absorção centralizada em 1190 nm corresponde ao segundo sobreton de estiramento de ligações C-H e também está associada à presença de açúcares (OSBORNE et al., 1993).

Os ácidos orgânicos normalmente apresentam bandas relacionadas ao grupo O-H. Estas bandas estão centralizadas em 1445 nm, 1000 nm e 800 nm e correspondem ao primeiro, segundo e terceiro sobretons, respectivamente (WEYER & LO, 2002). Neste caso, estas bandas também se encontram sobrepostas com as principais bandas da água (Figura 7). Adicionalmente, os ácidos orgânicos exibem uma banda característica centrada em 1890 nm, que está associada à combinação entre o estiramento de ligações O-H e C=O.

4.2 – Modelos de calibração multivariados para predição de parâmetros de qualidade de manga

Há diversos estudos publicados desde 1997, que demonstram o potencial da espectroscopia NIR associada a modelos de calibração multivariados para a determinação não destrutiva de parâmetros de qualidade de mangas, tais como sólidos solúveis (SS), matéria seca (MS), acidez titulável (AT), firmeza de polpa (FP), teor de amido, entre outros (GUTHRIE & WALSH, 1997; SCHMILOVITCH et al., 2000; SARANWONG et al., 2001; SARANWONG et al., 2003; MAHAYOTHEE et al., 2004; SARANWONG et al., 2004; SUBEDI et al., 2007; DELWICHE et al., 2008; VALENTE et al., 2009; BETEMPS et al., 2011; SUBEDI & WALSH, 2011; JHA et al., 2012; JHA et al., 2014; MARQUES et al., 2016).

Em geral, os modelos desenvolvidos para a determinação dos teores de SS e MS apresentam alta capacidade preditiva, exibindo valores de RMSEP relativo (RMSEPr) menores que 10% para estes parâmetros, possibilitando a aplicação prática destes modelos. No caso da AT, os resultados reportados na literatura mostram que este é um dos

parâmetros mais difíceis de serem modelados, sendo este fato atribuído ao seu baixo teor nos frutos (normalmente menor que 1%). De forma similar, os resultados obtidos para FP também não se mostram úteis para serem utilizados em atividades práticas, já que normalmente os modelos apresentam erros médios de predição significativamente altos.

Na Figura 8 são mostrados gráficos contendo os valores preditos pelos modelos de calibração versus os valores obtidos pelo método de referência, nas etapas de calibração e validação externa para os parâmetros SS, MS, AT e FP, no estudo realizado por MARQUES et al., (2016). Neste caso, foi utilizado um espectrômetro NIR portátil para efetuar as medidas e o método de regressão PLS para a modelagem dos dados. Os valores de RMSEPr obtidos para os parâmetros SS, MS, AT e FP foram 6%, 4%, 21% e 18%, respectivamente. Estes resultados reforçam o que foi exposto acima em relação à aplicabilidade prática dos modelos de calibração para estes parâmetros.

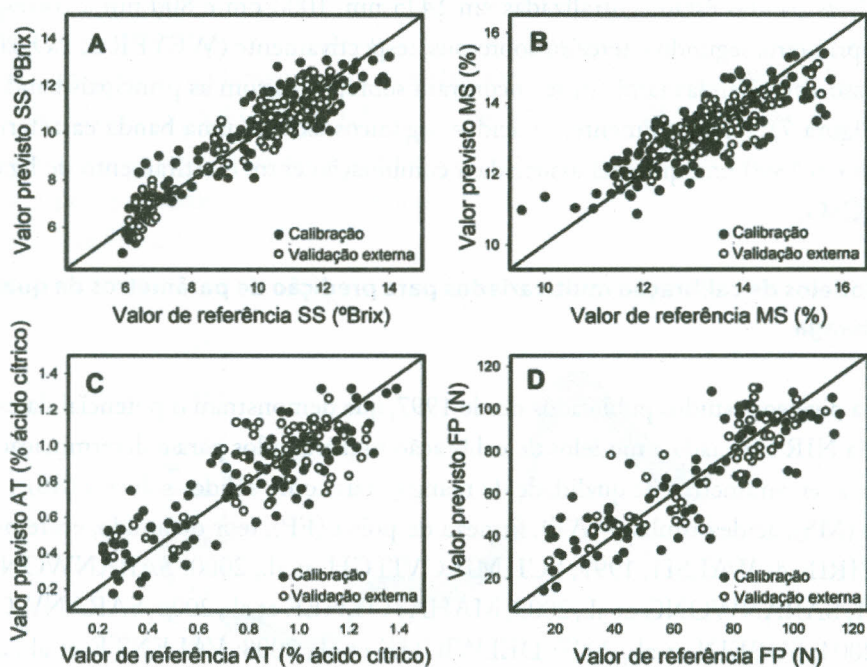


Figura 8 - Valores preditos pelos modelos de calibração versus os valores obtidos pelo método de referência, nas etapas de calibração e validação externa para os parâmetros: (A) sólidos solúveis (SS), (B) matéria seca (MS), (C) acidez titulável (AT) e (D) firmeza de polpa (FP). A linha sólida representa a bissetriz. Os resultados das etapas de calibração e validação externa são representados por círculos preenchidos e círculos vazios, respectivamente (fonte: MARQUES et al., 2016).

4.3 – Monitoramento individual de frutos durante o amadurecimento

Durante o processo de amadurecimento de frutos, como é o caso da manga, o teor de MS se mantém praticamente constante, enquanto o conteúdo de SS aumenta de forma significativa. Este aumento ocorre devido à conversão do amido contido no mesocarpo do fruto em açúcares solúveis (SUBEDI et al., 2007). Em contrapartida, os parâmetros AT e FP sofrem uma redução significativa durante o período de amadurecimento. A redução da AT ocorre, principalmente, devido ao uso dos ácidos orgânicos como substratos para a respiração dos frutos (MEDLICOTT & THOMPSON, 1985). No caso da FP, a redução é atribuída, principalmente, ao aumento da atividade de enzimas capazes de degradar a parede celular do fruto (MITCHAM & MCDONALD, 1992).

Os modelos de calibração desenvolvidos para determinação de parâmetros de qualidade de manga podem ser utilizados para monitorar as mudanças físico-químicas que ocorrem durante o amadurecimento dos frutos. Neste caso, a técnica de espectroscopia NIR mostra-se como uma ferramenta interessante, pois permite o monitoramento individual dos frutos. Este tipo de abordagem é possível em função da natureza não destrutiva desta técnica analítica.

No estudo desenvolvido por MARQUES et al. (2016) os autores acompanharam o amadurecimento de 22 mangas 'Tommy Atkins' ao longo de 14 dias a 24 °C, por meio dos parâmetros SS, MS, AT e FP, conforme pode ser visualizado na Figura 9 (A, B, C e D). Os teores de SS e MS foram monitorados adequadamente ao longo do tempo por meio de modelos de calibração construídos previamente (Figura 9 - A e B). Entretanto, os modelos falharam na predição de AT e FP e este fato foi atribuído aos altos valores dos erros de predição (RMSEPr de aproximadamente 20%) em relação à faixa utilizada para a calibração destes parâmetros (Figura 9 - C e D).

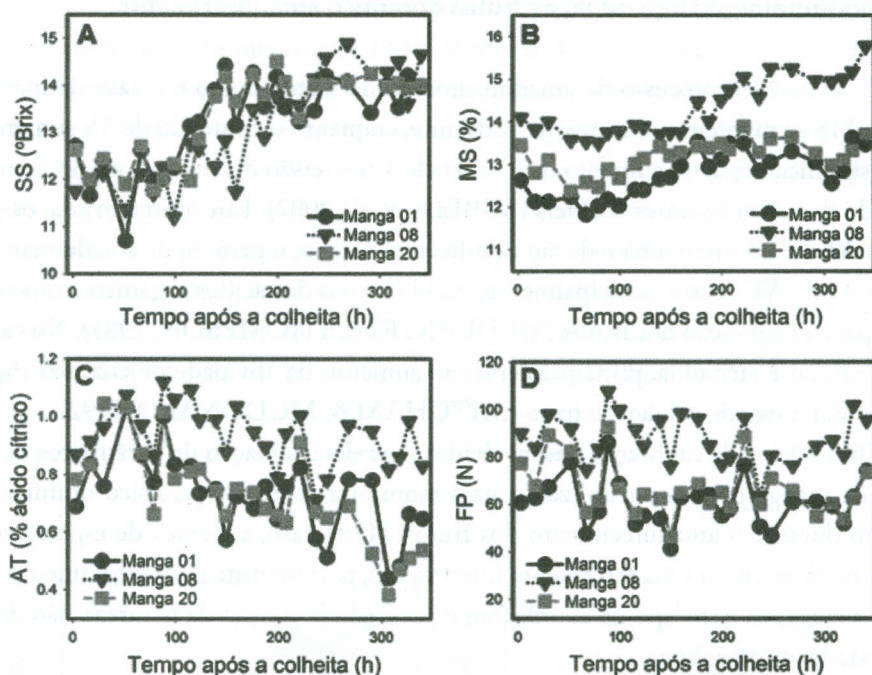


Figura 9 – Valores preditos pelos modelos para os parâmetros: (A) sólidos solúveis (SS), (B) matéria seca (MS), (C) acidez titulável (AT) e (D) firmeza de polpa (FP), determinados em mangas “Tommy Atkins” durante o amadurecimento durante 14 dias (360 h) a 24 °C. Apenas três mangas representativas do conjunto são mostradas na figura, a fim de permitir melhor visualização dos resultados (fonte: MARQUES et al., 2016).

Apesar da capacidade preditiva insatisfatória dos modelos para a determinação de AT e FP, os resultados obtidos no estudo mostraram-se promissores para a avaliação da qualidade de manga. Isto, pois os teores de SS e MS são os parâmetros mais importantes para a avaliação da qualidade dos frutos. Diversos estudos têm demonstrado que a alta qualidade de consumo de mangas está altamente relacionada com altos teores de SS nos frutos maduros, sendo estes definidos por altos teores de amido e matéria seca nos frutos no momento da colheita (NASSUR, 2013). Adicionalmente, o teor de SS na manga madura pode ser previsto a partir dos valores de MS e amido determinados no momento da colheita por meio da espectroscopia NIR (SARANWONG et al., 2003, SARANWONG et al., 2004; SUBEDI et al., 2007; NASSUR, 2013).

Em relação ao conteúdo que foi exposto neste capítulo, pode-se concluir que a espectroscopia NIR, principalmente por meio de instrumentos portáteis, é uma técnica analítica promissora para ser utilizada por produtores de manga em diferentes etapas de produção e comercialização. A espectroscopia NIR apresenta diversas vantagens em

comparação às técnicas convencionais de análise, dentre as quais pode-se destacar sua rapidez e sua natureza não destrutiva, que permitem a realização medidas extremamente rápidas, sem uso de reagentes químicos ou qualquer tipo de preparo de amostra. Entretanto, deve-se ressaltar que, como toda técnica analítica, a espectroscopia NIR também apresenta algumas limitações, dentre as quais pode-se destacar o fato de ser uma técnica analítica indireta e, portanto, necessitar da construção prévia de modelos de calibração. Estes modelos devem utilizar um número significativo de amostras, que devem representar adequadamente toda a variabilidade esperada para as análises futuras, como por exemplo: tipo de cultura, material genético e condições edafoclimáticas (relativas à interação solo-planta-clima).

REFERÊNCIAS

- ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA. Santa Cruz do Sul: Ed. Gazeta Santa Cruz, p.140, 2015.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova*, v.29, p.1401, 2006.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: a practical guide*. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1998.
- BETEMPS, D. L.; FACHINELLO, J. C.; GALARÇA, S. P. Espectroscopia do visível e infravermelho próximo (VIS/NIR) na avaliação da qualidade demangas 'Tommy Atkins'. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v.33, p.306-313, 2011.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends in analytical chemistry*, v.21, p.240, 2002.
- CERQUEIRA, E. O.; ANDRADE, J. C.; POPPI, R. J. Redes Neurais e suas aplicações em calibração multivariada. *Química Nova*, v.24, p.864, 2001.
- CODGILL, R. P.; DARDENNE, P. Least-square support vector machines for chemometrics: an introduction and evaluation. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.12, p.93-100, 2004.
- COSTA FILHO, P. A.; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. *Química Nova*, v.25, p.46, 2002.
- SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. 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 (7), p.1057-1065, 2013.
- DELWICHE, S. R.; MEKWATANAKARN, W.; WANG, C. Y. Soluble solids and simple sugars measurement in intact mango using near infrared spectroscopy. *HortTechnology*, v.18 (3), p.325-544, 2008.
- FACHINELLO, J. C.; NACHTIGAL, J. C.; KERSTEN, E. *Fruticultura: fundamentos e práticas*. Pelotas: Embrapa Clima Temperado (Série Livro, online). 2009.
- FAOSTAT. (2015). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em julho de 2016.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v.22, p.724, 1999.
- FONSECA, A.; RAIMUNDO Jr., I. M. A simple method for water discrimination based on an light emitting diode (LED) photometer. *Analytica Chimica Acta*, v.596 (1), p.66-72, 2007.
- GENÚ, P. J. C.; PINTO, A. C. Q. (Ed.). *A cultura da mangueira*. Brasília: EMBRAPA, p.452, 2002.
- GOLIC, M.; WALSH, K. B.; LAWSON, P. Short-wavelength near-infrared spectra of sucrose, glucose, and fructose with respect to sugar concentration and temperature. *Applied Spectroscopy*, v.57, p.139-145, 2003.
- GÓMEZ, A. H.; HE, Y.; PEREIRA, A. G. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using vis-NIR spectroscopy techniques. *Journal of Food Engineering*, v.77, p.313-319, 2006.
- GUTHRIE, J. A., & WALSH, K. B. Non-invasive assessment of pineapple and mango fruit quality using near infrared spectroscopy. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, v.37, p.253-263, 1997.
- HONORATO, F. A. Previsão das propriedades das gasolinas do Nordeste empregando espectroscopia NIR/MID e transferência de calibração. Universidade Federal de Pernambuco, 2006. Tese de doutorado, 106p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS - IBRAF. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br>>. Acesso em: 15 de setembro de 2016.

JHA, S. N.; CHOPRA, S.; KINGSLEY, A. R. P. Modeling of color values for nondestructive evaluation of maturity of mango. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.22–26, 2007.

JHA, S. N.; JAISWAL, P.; NARSAIAH, K.; GUPTA, M.; BHARDWAJ, R.; SINGH, A. K. Nondestructive prediction of sweetness of intact mango using near infrared spectroscopy. *Scientia Horticulturae*, v.138, p.171–175, 2012.

JHA, S. N.; NARSAIAH, K.; JAISWAL, P.; BHARDWAJ, R.; GUPTA, M.; KUMAR, R.; SHARMA, R. Nondestructive prediction of maturity of mango using near infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, v.124, p.152–157, 2014.

JHA, S.N.; MATSUOKA, T. Non-destructive techniques for quality evaluation of intact fruit and vegetables. *Food Science and Technology Research*, v.6, p. 248–251, 2000.

KIENZLE, S.; SRUAMSIRI, P.; CARLE, R.; SIRISAKULWAT, S.; SPREER, W.; & NEIDHART, S. Harvest maturity specification for mango fruit (*Mangifera indica* L. 'Chok Anan') in regard to long supply chains. *Postharvest Biology and Technology*, v.61, p.41–55, 2011.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*, v.12, p.593–601, 1931.

LACERDA, M. A. D.; LACERDA, R. D.; ASSIS, P. C. O. A participação da fruticultura no agronegócio brasileiro. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v.4 (1), 2004.

MAGWAZA, L. S., OPARA, U. L., NIEUWOUDT, H., CRONJE, P. J. R., SAEYS, W., & NICOLAÏ, B. NIR spectroscopy applications for internal and external quality analysis of citrus fruit – A review. *Food Bioprocess Technology*, v.5, p.425–444, 2012.

MAHAYOTHEE, B., LEITENBERGER, M., NEIDHART, S., MÜHLBAUER, W., & CARLE, R. Nondestructive determination of maturity of Thai mangoes by near infrared spectroscopy. *Proceedings of the VII international mango symposium. Acta Horticulture (ISHS)*, v.645, p.581–588, 2004.

MARQUES, E. J. N.; FREITAS, S. T.; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C. Rapid and non-destructive determination of quality parameters in the 'Tommy Atkins' mango using a novel handheld near infrared spectrometer. *Food Chemistry*, v.197, p.1207–1214, 2016.

MEDLICOTT, A. P., & THOMPSON, A. K. Analysis of sugars and organic acids in ripening of mango fruit (*Mangifera indica* L. var. Keitt) by high-performance liquid chromatography. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.36, p.561–566, 1985.

MITCHAM, E. J., & McDONALD, R. E. Cell wall modification during ripening of 'Keitt' and 'Tommy Atkins' mango fruit. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v.117, p.919–924, 1992.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification. Chichester-UK: NIR Publications, 2002.

NASSUR, R. C. M. R. Indicadores de qualidade em mangas durante o amadurecimento. Universidade Federal de Lavras, 2013. Tese de doutorado, 86p.

NICOLAÏ, B. M., BEULLENS, K., BOBELYN, E., PEIRS, A., SAEYS, W., THERON, K. I., & LAMMERTYN, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, v.46 (2), p.99–118, 2007.

NICOLAÏ, B. M., BULENS, I., DE BAERDEMAKER, J., DE KETELAERE, B., HERTOOG, M. L. A. T. M., VERBOVEN, P., & LAMMERTYN, J. Non-destructive evaluation: detection of external and internal attributes frequently associated with quality and damage. In: W. J. Florkowski, R. L. Shewfelt, B. Brueckner, & S. E. Prussia (Eds.), *Postharvest handling: A systems approach* (p.421–442). Amsterdam: Academic Press, Elsevier, 2009.

OSBORNE, B. G., FEARN, T., & HINDLE, P. T. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis* (2nd ed.). Harlow, UK: Addison-Wesley Longman Ltd., 1993.

- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.14, p.198, 2003.
- PEDERSON, C. G.; FRIEDRICH, D. M.; HSIUNG, C.; GUNTEN, M. V.; O'BRIEN, N. A.; RAMAKER, H. J.; SPRANG, E. V.; DREISCHOR, M. Pocket-size near-infrared spectrometer for narcotic materials identification. *Proceedings of the SPIE*, v.9101, p.1-11, 2014.
- PERALTA-ZAMORA, P.; CORNEJO-PONCE, L.; NAGATA, N.; POPPI, R. J. Alternativas quimiométricas para a resolução de problemas analíticos clássicos. Determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio. *Química Nova*, v.20, p.469, 1997.
- PINTO, A. C. Q. O agronegócio da manga. In: ALBUQUERQUE, A. C. S.; DA SILVA, A. G. (Ed.). *Agricultura Tropical: quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas*. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p. 402, 2008.
- PIO-CORRÊA, M. Dicionário das plantas úteis do Brasil. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, v. 5, p. 87-88, 1974.
- SANTOS, D. B.; PEREIRA, M. E. C.; VIEIRA, E. L.; LIMA, M. A. C. Caracterização físico-química dos estádios de maturação da manga 'Tommy Atkins' produzida no município de Iaçu-BA. *Magistra*, v.20, p.342-348, 2008.
- SARANWONG, S.; SORNSTRIVICHAI, J.; KAWANO, S. Improvement of PLS calibration for Brix value and dry matter of mango using information from MLR. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.9, p.287-295, 2001.
- SARANWONG, S.; SORNSTRIVICHAI, J.; KAWANO, S. On-tree evaluation of harvesting quality of mango fruit using a hand-held NIR instrument. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.11, p.283-293, 2003.
- SARANWONG, S.; SORNSTRIVICHAI, J.; KAWANO, S. Prediction of ripe-stage eating quality of mango fruit from its harvest quality measured nondestructively by near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, v.31, p.137-145, 2004.
- SCHMILOVITCH, Z.; MIZRACH, A.; HOFFMAN, A.; EGOZI, A.; FUCHS, Y. Determination of mango physiological indices by near-infrared spectrometry. *Postharvest Biology and Technology*, v.19, p.245-252, 2000.
- SIGRIST, J. M. M. Tecnologia pós-colheita para a comercialização de manga in natura. In: ROZANE, D. E.; DAREZZO, R. J.; AGUIAR, R. L.; AGUILERA, G. H. A.; ZAMBOLIM, L. (Ed.). *Manga - Produção integrada, industrialização e comercialização*. Viçosa: UFV, 2004. 604 p.
- SIMÕES, S. S. Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIRR e calibração multivariada. Universidade Federal da Paraíba, 2008. Tese de doutorado, 98p.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- SLAUGHTER, D. C. Non-destructive determination of internal quality in peaches and nectarines. *Transactions of the ASAE*, v.38, p.617-623, 1995.
- SUBEDI, P. P.; WALSH, K. B. Assessment of sugar and starch in intact banana and mango fruit by SWNIRS spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, v.62, p.238-45, 2011.
- SUBEDI, P. P.; WALSH, K. B.; & OWENS, G. Prediction of mango eating quality at harvest using short-wave near infrared spectrometry. *Postharvest Biology and Technology*, 43, 326-334, 2007.
- TEÓFILO, R. F. *Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral - Conceitos básicos de quimiometria*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, vol. 1, 2013.
- THANGARAJ, T.; IRULAPPAN, I. Studies on the maturity standards for mango fruit. *South Indian Horticulture*, v.37, p.341, 1989.
- THISSEN, U.; USTUN, B.; MELSEN, W. J.; BUYDENS, L. M. C. Multivariate calibration with Least-squares support vector machine. *Analytical Chemistry*, 76, p.3099-3105, 2004.
- VALENTE, M.; LEARDI, R.; SELF, G.; LUCIANO, G.; PAIN, J. P. Multivariate calibration of mango firmness using vis/NIRS spectroscopy and

acoustic impulse method. *Journal of Food Engineering*, v.94, p.7-13, 2009.

WANG, H.; PENG, J.; XIE, C.; BAO, Y.; HE, Y. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. *Sensors*, v.15, p.11889-11927, 2015.

WEYER, L., & LO, S.-C. Spectra-structure correlations in the near-infrared. In: J. M. Chalmers & P. R. Griffiths (Eds.). *Handbook of vibrational spectroscopy* (p.171–185). UK: Wiley and Sons, 2002.

WILLIAMS, P., & NORRIS, K. H. (2001). Variable affecting near infrared spectroscopic analysis. In: P. Williams & K. H. Norris (Eds.). *Near infrared technology in the agriculture and food industries* (2nd ed., pp. 171–185). St Paul: The American Association of Cereal Chemists.