

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL**

**JÁDINA CRISTINA VAZ MORAES BELLOTTO**

**AVALIAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE EM MAÇÃS  
'GALA' COM ESPECTRÔMETRO Vis-NIR PORTÁTIL**

**LAGES, SC**

**2022**

**JÁDINA CRISTINA VAZ MORAES BELLOTTO**

**AVALIAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE EM MAÇÃS  
'GALA' COM ESPECTRÔMETRO Vis-NIR PORTÁTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano André Steffens.  
Coorientador: PhD. Sérgio Tonetto de Freitas.

**LAGES, SC  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Bellotto, Jádina Cristina Vaz Moraes  
Avaliação não destrutiva do atributos de qualidade em  
maças 'Gala' com espectrômetro Vis-NIR portátil / Jádina  
Cristina Vaz Moraes Bellotto. -- 2022.  
85 p.

Orientador: Cristiano André Steffens  
Coorientador: Sérgio Tonetto de Freitas  
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias,  
Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, Lages,  
2022.

1. Malus domestica. 2. Espectroscopia de infravermelho.  
3. Calibração multivariada. 4. Validação. I. Steffens, Cristiano  
André. II. Freitas, Sérgio Tonetto de. III. Universidade do  
Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Produção  
Vegetal. IV. Título.

**JÁDINA CRISTINA VAZ MORAES BELLOTTO**

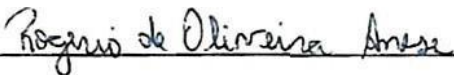
**AVALIAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE EM MAÇÃS  
'GALA' COM ESPECTROMÊTRO Vis-NIR PORTÁTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

**BANCA EXAMINADORA**

Orientador:  \_\_\_\_\_

Professor Dr. Cristiano André Steffens  
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro  
de Ciências Agroveterinárias, Lages, SC

Membro: :  \_\_\_\_\_

Professor Dr. Rogério Oliveira Anese  
Instituto Federal de Santa Catarina, Campus  
Urupema, SC

Membro  \_\_\_\_\_

Professor Dr. Bruno Pansera Espindola  
Instituto Federal Catarinense, Campus Santa  
Rosa do Sul, SC

**Lages 24 de fevereiro de 2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu esposo, pela paciência e por sempre me apoiar e incentivar a perseguir meus sonhos. Obrigada! Você é meu porto seguro.

A minha mãe que sempre esteve na primeira fila torcendo por mim. Obrigada por tudo.

Ao meu pai, mesmo não estando presente fisicamente, mas do céu sei que está cuidando, torcendo e vendo minhas conquistas. Amo você.

As minhas companheiras de quarto Mayra e Fátima, pelo apoio, loucuras, suporte, horas de estudos e pelas caronas.

Aos meus colegas e amigos de laboratórios, pela ajuda durante o mestrado e pelas horas de lazer.

Aos meus orientadores, Cassandro V. T. do Amarante e Cristiano A. Steffens, por terem me aceitado como orientada, por todos os conhecimentos transmitidos, pela paciência e suporte durante o mestrado.

Ao meu coorientador Sérgio Tonetto de Freitas, por transmitir seus conhecimentos, pelas horas gastas com videoconferências, por me acalmar durante o desenvolvimento do projeto, mesmo com seu tempo corrido sempre tinha um momento para sanar minhas dúvidas.

Ao CAV-UDESC pela oportunidade e todo suporte fornecido.

## RESUMO

Um dos principais fatores decisivos na escolha ou recompra da maçã pelos consumidores é a qualidade da fruta. Em pós-colheita, a qualidade da maçã engloba diversas características, incluindo firmeza de polpa (FP), sólidos solúveis (SS), cor, acidez tituláveis (AT) e dentre outros. Estes parâmetros são determinados através do método tradicional, que são técnicas destrutivas, demorada e trabalhosa. Devido a exigência e seletividade dos consumidores, novos métodos de análise vêm sendo desenvolvido para avaliar e monitorar a qualidade nos frutos, nas diferentes etapas de produção. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do espectrômetro Vis-NIR portátil para a determinação rápida e não destrutiva dos atributos de qualidade e incidência de distúrbios fisiológicos em maçãs 'Gala'. Neste estudo, os frutos foram colhidos em pomares localizados em Vacaria (RS), Fraiburgo (SC), Painel (SC) e São Joaquim (SC). Na colheita comercial, os frutos foram analisados utilizando o Vis-NIR portátil e, posteriormente, submetidos as análises físico-químicas de massa seca (MS), sólidos solúveis (SS), firmeza de polpa e textura. Os frutos foram também identificados e avaliados com o espectrômetro Vis-NIR portátil e, após armazenado, durante três meses, a 1,5 °C ( $\pm 0,5$  °C) e umidade relativa do ar de 92% ( $\pm 2\%$ ). Após este período, foi realizado novamente a análise dos frutos com o auxílio do espectrômetro Vis-NIR e, em seguida, os frutos foram submetidos a análises destrutivas para determinação de MS, SS, firmeza de polpa, textura, incidência e severidade de distúrbios fisiológicos. De acordo com os resultados, o equipamento apresentou modelos satisfatórios, com erro quadrático médio de validação cruzada relativo  $\leq 10\%$  (RMSECVr), para a determinação dos teores de SS e MS em maçãs das cultivares 'Maxi Gala', 'Royal Gala', 'Imperial Gala' e 'Galaxy'. Os modelos desenvolvidos especificamente para o local da colheita e cultivar, resultaram em maior precisão e eficiência na determinação de MS, SS e firmeza de polpa. Para a incidência e severidade de *bitter pit* não foram obtidos bons modelos preditivos para detectar precocemente este distúrbio fisiológico, apresentando valores de RMSECVr maiores de 10%. Devido à baixa incidência de escaldadura e escurecimento da polpa, não foi viável o desenvolvimento de modelos preditivo para estes distúrbios fisiológicos. Conclui-se que o desenvolvimento de modelos preditivos considerando a cultivar e o local de produção, aumentou a precisão dos modelos de previsão para a

determinação de MS, SS e firmeza de polpa. O espectrômetro Vis-NIR é uma ferramenta promissora para análises dos parâmetros de qualidade em maçãs das cultivares 'Imperial Gala', 'Royal Gala', 'Galaxy' e 'Maxi Gala', proporcionando rapidez, redução de custo e auxiliando no controle da qualidade.

**Palavras-chave:** *Malus domestica*; Espectroscopia de infravermelho; Calibração multivariada; Validação.

## ABSTRACT

### NON-DESTRUCTIVE ASSESSMENT OF QUALITY ATTRIBUTES IN 'GALA' APPLES WITH PORTABLE Vis-NIR SPECTROMETER

One of the main decisive factors to choose and purchase apples by consumers is the fruit quality. After the harvest, the apple quality includes several characteristics as the pulp firmness (PF), soluble solids (SS), titratable acidity (TA) and others. These parameters are determined through the traditional method, which are destructive, time-consuming and hardworking techniques. To attend the consumer requirements new methods have been developed to evaluate and monitor the fruit quality at different production stages. As a result, the target of this project was to evaluate the spectrometric Vis-NIR portable efficiency in a fast and non-destructive determination of quality attributes and incidence of physiological disorders in 'Gala' apples. The fruits used on this analysis were from Vacaria (RS), Fraiburgo (SC), Paineira (SC) e São Joaquim (SC) orchards. In the industrial harvest the fruits were analysed using the portable Vis-NIR and then subjected to physical-chemical dry matter (MS) analysis, soluble solids (SS), pulp firmness and texture. The fruits were also identified and evaluated with the spectrometric Vis-Nir portable and then stored per three months at 1,5°C ( $\pm 0,5$  °C) and relative humidity of 92% ( $\pm 2\%$ ). After this period the fruit analysis were done again but using the spectrometric Vis-Nir and then the fruits were submitted to destructive analysis to determine the MS, SS, pulp firmness, texture, incidence and severity of physiological disorders. As per the results, the equipment presented satisfactory models, with a relative mean squared error of cross-validation  $\leq 10\%$  (RMSECVr), for the determination of SS and MS contents in 'Maxi Gala', 'Royal Gala', 'Imperial Gala' e 'Galaxy' apples. The system developed specifically for the harvest site and crops, resulted in a higher precision and efficiency in determinate the MS, SS and pulp firmness. The incidence and the bitter pit severity were not obtained by predictive models to detect in advance this physiologic disturb, reflecting results of RMSECVr higher than 10%. Due the low incidence of pulp scalding and browning it was not feasible the development of a predictive model for this physiologic disturb. In conclusion the development of predictive models considering the crop and production site, increased the precision for models to predict and determinate the MS, SS and pulp firmness. The spectrometric Vis-NIR is a promise tool to quality analysis in



'Imperial Gala', 'Royal Gala', 'Galaxy' e 'Maxi Gala' apples, resulting in speed, cost reduction and support to quality control.

**Key words:** *Malus domestica*; Infrared spectroscopy; Multivariate calibration; Validation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Frutos de macieira 'Gala'. .....	21
Figura 2 - Interdisciplinaridade da quimiometria .....	33
Figura 3 - Identificação, numeração e marcação dos frutos.....	37
Figura 4 - Espectrômetro Félix F-750 Instruments. ....	38
Figura 5 - Refratômetro portátil digital, marca Atago, modelo PR-201 .....	40
Figura 6 - Penetrômetro automatizado Guss utilizado para medição da firmeza de polpa.....	41
Figura 7 - Texturômetro TA. XT/ Plus.....	42
Figura 8 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz. ....	54
Figura 9 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Galaxy. A linha contínua preta representa a bissetriz. ....	54
Figura 10 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Maxi Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz. ....	56
Figura 11 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Royal Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz. ....	58

- Figura 12- Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previsto pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Imperial Gala. a linha contínua preta representa a bissetriz. .... 59
- Figura 13 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Maxi Gala-Vacaria/RS. A linha contínua preta representa a bissetriz. .... 63
- Figura 14 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Imperial Gala- Fraiburgo/SC. A linha contínua preta representa a bissetriz. .... 65
- Figura 15 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Royal Gala- São Joaquim/SC. A linha contínua preta representa a bissetriz. .... 67
- Figura 16 - Valores obtidos pelos métodos de referência versus valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Galaxy- Vacaria/ RS. A linha contínua preta representa a bissetriz. .... 69
- Figura 17 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos para modelos de previsão de incidência e severidade de *Bitter pit* em maçãs das cultivares do grupo Gala, utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos)..... 72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da maçã, dados em %.....	24
Tabela 2 - Intervalo de valores e médias, número de observações, desvio padrão e coeficiente de variação dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs das cultivares do grupo Gala. ....	46
Tabela 3 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs das cultivares do grupo Gala	50
Tabela 4 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Galaxy. ....	53
Tabela 5 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Maxi Gala. ....	55
Tabela 6 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Royal Gala.....	57
Tabela 7 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de	

	validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Imperial Gala .....	59
Tabela 8 -	Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Maxi Gala. Vacaria/RS. ....	62
Tabela 9 -	Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Imperial Gala. Fraiburgo/SC. ....	64
Tabela 10 -	Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Royal Gala. São Joaquim/SC. ....	66
Tabela 11 -	Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Galaxy. Vacaria/RS. ....	68
Tabela12-	Análise de regressão parcial de mínimo quadrado (PLS) em diferentes comprimentos de onda espectral para prever o desenvolvimento de <i>Bitter pit</i> em maçãs das cultivares do grupo Gala. ....	72

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1	CULTURA DA MAÇÃ .....	19
2.2	CULTIVARES DO GRUPO GALA .....	20
<b>2.2.1</b>	<b>Royal Gala</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Imperial Gala</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Maxi Gala</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Galaxy</b> .....	<b>22</b>
2.3	ATRIBUTOS DE QUALIDADE .....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Matéria seca</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Firmeza da polpa</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Sólidos solúveis</b> .....	<b>26</b>
2.4	EVOLUÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	27
2.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	29
<b>2.5.1</b>	<b>Quimiometria</b> .....	<b>31</b>
2.5.1.1	<i>Calibração Multivariada</i> .....	33
2.5.1.2	<i>Validação dos modelos de calibração</i> .....	34
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
3.1	VISÃO GERAL .....	36
3.2	EXPERIMENTO 1 - AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE MAÇÃ 'GALA' NA COLHEITA. ....	37
<b>3.2.1</b>	<b>Equipamento e aquisição espectral</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análise de referência</b> .....	<b>39</b>
3.2.2.1	<i>Matéria Seca (MS)</i> .....	39
3.2.2.2	<i>Teor de Sólidos Solúveis (SS)</i> .....	39

3.2.2.3	<i>Firmeza de Polpa</i> .....	40
3.2.2.4	<i>Textura</i> .....	41
<b>3.2.3</b>	<b>Processamento dos dados</b> .....	<b>42</b>
3.3	EXPERIMENTO 2 – AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL COMO FERRAMENTA PREDITIVA NA DETERMINAÇÃO DE DISTÚRBIOS FISIOLÓGICOS EM PÓS-COLHEITA. ....	44
<b>3.3.1</b>	<b>Equipamento e aquisição espectral</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Análises de referências</b> .....	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
4.1	EXPERIMENTO 1 – AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE MAÇÃ ‘GALA’ NA COLHEITA .....	46
<b>4.1.1</b>	<b>Análise de referência</b> .....	<b>46</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Análise multivariada</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Construção dos modelos de calibração</b> .....	<b>47</b>
4.2	EXPERIMENTO 2 – AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL COMO FERRAMENTA PREDITIVA NA DETERMINAÇÃO DE DISTÚRBO FISIOLÓGICO EM PÓS-COLHEITA.....	70
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>74</b>
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cultivo de frutíferas influenciam diretamente e indiretamente a economia do país, através das exportações e mercado interno, além de ter um caráter econômico-social, gerando milhares de emprego, por estar presente em diversos estados brasileiros. Apesar do Brasil ser o terceiro maior produtor mundial de frutas com uma produção de aproximadamente 39,9 milhões de toneladas no ano de 2017, participando com 4,6% do total mundial, sua produção é destinada principalmente ao mercado interno, com participação menor no comércio global (DERAL, 2020). Dentro deste cenário, a fruticultura brasileira tem um grande potencial futuro de desenvolvimento, por apresentar condições climáticas favoráveis, solos diversos e grande extensão territorial, quando comparado com outros países (IBRAEF, 2010, SILVA, 2019b).

A produção de fruta no país é regionalizada (FRONZA e HAMANN, 2014), como no caso da região Sul e Sudeste, que são responsáveis pela produção de frutíferas de clima temperado (uva, maçã, pêssego e ameixa, dentre outros), apresentando condições ambientais propicias para o cultivo destas frutíferas (FACHINELLO et al., 2011).

A macieira está entre as 10 frutas mais produzida no Brasil, com uma produção de aproximadamente 1,2 milhões de toneladas na safra de 2018 (FAOSTAT, 2020). Há uma maior concentração de sua produção na região Sul do país, representa 98% da produção nacional. O estado de Santa Catarina responde por 51% da produção do país, destacando-se os municípios de São Joaquim e Fraiburgo, seguido do Rio Grande do Sul (44%), com destaque o município de Vacaria e do Paraná (5%), principalmente o município de Palmas (PETRI et al., 2018; FERREIRA, 2018).

Nos últimos anos, a produção de maçã no país, está sendo destinada principalmente para o consumo interno na forma *in natura* (60%), ao consumo *in natura* para exportação (20%) e utilizado nas indústrias de processamento para a produção de suco e outros derivados (20% a 25%) (ARGENTA et al., 2015a; BUENO et al., 2021 e ABPM, 2022),

A maçã é uma fruta que está se tornando popular aos consumidores, se destacando por apresentar certas características de qualidade (doçura, acidez,



textura, aroma, cor, compostos minerais, antioxidantes e entre outros) exigidos pelo mercado consumidor (DENNY e BUTTRISS, 2005).

Estes atributos de qualidade podem ser influenciados por diversos fatores tanto no pré-colheita como pós-colheita. Estes fatores irão influenciar na qualidade máxima da fruta, em sua conservação e nas suas características físico-químico (cor, firmeza de polpa, sólidos solúveis, acidez titulável, polifenóis), conseqüentemente, afetando a sua aceitação pelos consumidores e a comercialização. Cada fator atua diferentemente no fruto, sendo difícil determinar especificamente a contribuição e interação de cada, pois, cada um irá interagir de uma certa maneira e influenciada por outros fatores (SENHOR et al., 2009).

Cada vez mais, o mercado consumidor está exigindo produtos de maior qualidade (aparência, durabilidade, nutricional e alimentos seguros), causando uma certa pressão aos produtores, pesquisadores e as empresas, contribuindo para o desenvolvimento de novos métodos que auxiliam na avaliação e na monitoração dos padrões de qualidade durante todo o processo produtivo, até chegar à mesa do consumidor (GENÚ e PINTO, 2002; SIGRIST, 2004; HENDGES et al., 2011; ARAYA et al., 2014). Atualmente, para o monitor e controle dos atributos de qualidade dos frutos, o método destrutivo é o mais empregado. Este método baseia-se no processamento da amostra, onde requer preparação da amostra, tempo, mão-de-obra, reagentes químicos e diferentes equipamentos (EMBRAPA, 2011, COSTA et al., 2019).

Diante desta perspectiva, o espectrômetro Vis-NIR portátil, é uma alternativa que vem para auxiliar o produtor na análise dos atributos de qualidade da maçã, possibilitando a quantificação de alguns padrões de qualidade, tais como matéria seca (MS), sólidos solúveis (SS), firmeza de polpa e acidez titulável (AT), dentre outras características (SARANWONG et al., 2004; SUBEDI et al., 2007; PISSARD et al., 2012; GIOVANELLI et al., 2014; FAN et al., 2016; MARQUES et al., 2016). É um equipamento de fácil utilização e que possibilita uma análise rápida e não destrutiva dispensando a utilização de reagentes químicos, além de analisar diferentes atributos simultaneamente em poucos segundos (SOLOMONS et al., 2013).

No entanto, pouco conhecido no mercado brasileiro, resultando uma falta de informações acerca do emprego desta ferramenta na cadeia produtiva da maçã. Apesar, de ser considerada uma ferramenta nova na cultura da maçã, apresenta um

grande potencial de usa para avaliar e monitorar os atributos de qualidade dos frutos. Porém, são necessários mais estudos sobre o efeito do ambiente e cultivares no desempenho preditivo do instrumento, para otimizar análises de atributos que não são precisos, antes que esta tecnologia seja introduzida na cadeia produtiva de maçã.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do espectrômetro Vis-NIR portátil para a determinação rápida e não destrutiva dos atributos de qualidade e incidência de distúrbios fisiológicos em maçãs 'Gala'.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CULTURA DA MAÇÃ

A macieira (*Malus domestica* Bork) faz parte da família *Rosaceae*, abrangendo mais de 2.000 espécies e cerca de 100 gêneros, que estão distribuídos globalmente (IAC, 2014). O centro de origem possivelmente localiza-se entre o Cáucaso e o Leste da China, na região de cadeia de montanhas da Ásia (BLEICHER, 2006). É uma frutífera que se adapta a diferentes condições climáticas, no entanto, destaca-se em regiões de clima temperado, devido a exigência por frio, a fim de produzir de forma satisfatória (IUCHI, 2006; PETRI et al., 2011).

Entre as frutíferas, a macieira apresenta o maior número de cultivares, são descritas mais de 7.000, no entanto, apenas 40 variedades têm importância econômica (WELTER, 2019). As cultivares mais utilizadas pelos produtores mundialmente são Red Delicious, Golden Delicious, Fuji e Gala (IGLESIAS et al., 2009).

A cultura da macieira foi introduzida no Brasil, através do processo de colonização. No entanto, o cultivo comercial iniciou na década de 70, no município de Valinhos-SP, em uma área menor de 100 ha. Contudo, devido a problemas fitossanitários, falta de investimento e incentivo, não houve sucesso desta fruta na região (PETRI et al., 2011). Com os incentivos, apoio do governo e a iniciativa de alguns pioneiros, houve um grande impulso de implantação de pomares de maçãs a partir da década de 80 em Santa Catarina, favorecendo o desenvolvimento da pomicultura no país. (PUTTI et al., 2003; PETRI et al., 2011). Diante deste cenário, o Brasil deixou de ser importador e passou a ser exportador de maçã, se tornando autossuficiente deste fruto (EMBRAPA, 2004; PEREIRA et al., 2010).

O sucesso do cultivo de macieira no Brasil ocorre principalmente pelo país apresentar características climática favoráveis, como a baixa temperatura por período prolongado, disponibilidade de terras, desenvolvimento de novas variedades resistentes a doenças e adaptadas às regiões, maior preocupação com a produtividade e conservação dos frutos até chegar à mesa do consumidor,

desenvolvimento de novas técnicas de manejo, embalagens e melhorias na cadeia de frio (FIORAVANÇO e LAZZAROTTO, 2012).

Atualmente, as principais cultivares de maçã implantadas nos pomares brasileiros são cultivares de Gala e Fuji, contribuindo por mais de 90% da produção nacional. Só as cultivares do grupo Gala, corresponde aproximadamente 56% da produção brasileira de maçãs (KRETZSCHMAR e RUFATO, 2020). E as demais cultivares nos pomares do país são Eva, Princesa, Condessa, Granny Smith e Daiane representando entorno de 5% da produção no país (KVISTSCHAL et al., 2015). Dentro desta perspectiva, a macieira tem um grande potencial de desenvolvimento, contribuindo para o crescimento do setor da fruticultura Brasileira.

## 2.2 CULTIVARES DO GRUPO GALA

A maçã Gala foi desenvolvida em 1934 na Nova Zelândia, através do cruzamento entre Kidd's Orange Red x Red x Golden Delicious (CAMILO; DENARDI, 2006). Em 1962, passou a ser chamada de Gala e posteriormente, em 1965, iniciou a sua liberação global para o cultivo em escala comercial. Logo após, em 1970 começou ocorrer as mutações somáticas, tornando uma cultura de grande procura mundialmente (WELTER, 2019).

Os frutos têm como característica apresentar o formato arredondado e na região basal mais alongado, com coloração vermelho-claro, com estrias pronunciadas sobre fundo amarelo, epiderme brilhante e com pouco *russeting*. Apresentam polpa de cor amarela-creme, firme, crocante, succulenta com aroma pronunciado. Os frutos têm um peso médio entre 150-200 g (CAMILO e DENARDI, 2006; KVISTSCHAL et al., 2015; ABPM, 2022).

Em maçã *in natura* (Tabela 1) a água é o principal constituinte, ocupando cerca de 84% da sua composição, no entanto, em relação ao valor nutricional, os carboidratos se destacam, com aproximadamente 14,9 %, sendo que 75% desses são açúcares, que é uma característica de qualidade importante para a aceitação do produto pelos consumidores (CÓRDOVA, 2006).

Um dos principais problemas que se tem com esta cultivar é a desuniformidade de maturação dos frutos, havendo uma diferença nas características de qualidade

entre frutos de mesma planta, como coloração, sólidos solúveis, firmeza de polpa e entre outras. Estas diferenças, tornam-se um fator limitante no momento da colheita (MOSQUERA et al., 2018).

Com o passar dos anos, foram surgindo clones e diferentes mutações somáticas da cultivar, que apresentam certas características distintas tais como, tamanho do fruto, resistência a doença, hábito de crescimento, intensidade e distribuição da cor da epiderme, apresentando epiderme com coloração vermelha mais uniforme, ou epiderme vermelha com estrias, que são particularidades bastante apreciados pelos consumidores (FIORAVANÇO et al., 2010; SILVEIRA et al., 2013; ARGENTA et al., 2015b). As mutações somáticas de maçãs 'Gala' ocorrem de forma espontânea, alterando algumas características do fruto, que são atrativos para o produtor e consumidor (ARGENTA et al., 2015b).

O cultivo destas cultivares oriundas de mutações naturais é considerado bastante satisfatório e vantajoso, por apresentar atributos de qualidade diferenciado. Estes são alguns fatores que estão dentro dos requisitos exigidos pelos consumidores brasileiros, o que facilita a sua comercialização (FIORAVANÇO et al., 2012; SILVEIRA et al., 2013).

Figura 1 - Frutos de macieira 'Gala'.



Fonte: Zanella, 2016.

### 2.2.1 Royal Gala

Surgiu em 1971, em Matamata na Nova Zelândia, seu desenvolvimento ocorreu através da mutação espontânea da cultivar Gala. Em 1972, iniciou a comercialização desta cultivar (EPAGRI, 2002; EPAGRI, 2006).

O fruto apresenta como característica a epiderme vermelha rajada, lisa e brilhante, com a polpa firme, crocante, suculenta, o fruto apresenta uma forma mais alongada, com pedúnculo médio a comprido, seu peso varia entre 150-170 gramas, além disto, apresenta uma maior resistência ao manuseio em pós-colheita (BRACKMANN et al., 2008).

### **2.2.1 Imperial Gala**

O surgimento da cultivar 'Imperial Gala', ocorreu através de uma mutação espontânea da 'Gala'. Seu lançamento foi realizado em 1978, sendo descoberta na Nova Zelândia. Apresenta como característica bastante similar a Royal Gala, com coloração vermelho-escarlata, mais intensa e brilhante e com formato um pouco mais alongado do que a 'Royal Gala', sendo bastante cultivada na região sul do Brasil (EPAGRI, 2006).

### **2.2.2 Maxi Gala**

A cultivar 'Maxi Gala' tem origem brasileira, foi descoberto em 1998, no município de Vacaria, no Estado do Rio Grande do Sul, sendo oriundo da mutação espontânea da 'Imperial Gala'. Apresenta como característica, floração abundante e vigor médio, epiderme com uma coloração vermelha mais intensa, com formato redondo-cônico sendo a polpa crocante e suculenta. Essa cultivar tem grande aceitação pelos consumidores (FIORAVANÇO, 2010; WEBER et al., 2013).

### **2.2.3 Galaxy**

O surgimento da maçã 'Galaxy' ocorreu através da mutação espontânea da 'Royal Gala' na Nova Zelândia. O fruto tem como característica apresentar uma coloração vermelha intensa e brilhante, com estrias pouco pronunciadas, com uma maior uniformidade de cor, sendo atributo atrativo ao consumidor (CAMILO e DENARDI, 2006).

### 2.3 ATRIBUTOS DE QUALIDADE

Nos últimos anos, a população começou a mudar seus hábitos alimentares, tendo uma maior preocupação pelo seu bem-estar, intensificando o consumo de frutas, principalmente na forma *in natura*. Os consumidores se tornaram mais exigente, buscando produtos diferenciados e de melhor qualidade (GARCIA et al., 2020).

Segundo Trevisan et al. (2006), a qualidade pode ser definida como o conjunto de características que irão influenciar a aceitabilidade de produto pelo consumidor.

Vários fatores pré-colheita influenciam a qualidade da fruta, cor da epiderme, favorece o desenvolvimento de distúrbios em pós-colheita, firmeza de polpa, textura, acidez e açúcares (CORRÊA et al., 2010; MODOLON et al., 2012).

Os atributos de qualidade dos frutos estão relacionados com as características tanto física como química, variando de acordo com a espécie e cultivar, podendo também ser influenciado pelo ambiente em função do clima, solo e tratos culturais. Dentro de cada cultivar, quando os frutos estão em processo de desenvolvimento estes atributos vão sendo modificados (XING-JUN et al., 2004).

Entre os atributos de qualidade da macieira, as características físicas têm grande importância para a aceitabilidade do fruto pelo consumidor e para se ter um maior rendimento industrial, já que está relacionado com a massa, comprimento, cor da epiderme e diâmetro do fruto. As características organolépticas (acidez titulável, matéria seca, sólidos solúveis e balanço entre SS/AT), também são indicadores de qualidade, tanto para os consumidores como para a industrialização.

Entre os fatores de qualidade, a aparência é o principal atributo que o consumidor levar em consideração ao comprar um produto, sendo a cor a característica que, em primeiro lugar, desperta o interesse do consumidor (ARGENTA

et al., 2015b; OLIVEIRA et al., 2015). Diante deste contexto, os produtores estão se adaptando para atender a nova demanda do mercado, buscando satisfazer os consumidores, assim, atendendo as exigências do mercado, com finalidade de influenciar o comportamento do consumidor durante a compra ou recompra do produto (GARCIA et al., 2020).

A preferência de alimento pelo consumidor é um fator importante, tanto para o produtor como ao melhorista, pois, em um mercado que está em constante evolução ao mesmo tempo competitivo, a qualidade e a aparência dos frutos podem ser um fator limitante e decisivo no momento da escolha do consumidor (TREVISAN et al., 2006).

### 2.3.1 Matéria seca

A maçã *in natura* (Tabela 1) é constituída por aproximadamente 85% de água, sendo o principal elemento, baseado em quantidade (SARAIVA et al., 2010). Porém, o constituinte com maior valor alimentício são os carboidratos, sendo que aproximadamente 75% dos carboidratos são açúcares (CÓRDOVA, 2006).

Tabela 1 - Composição da maçã, dados em %.

<b>Constituintes</b>	<b>%</b>
Umidade	84,1
Carboidratos	14,9
Açúcares	11,1
Fibras	1
Ácidos (málico)	0,47
Proteínas	0,3
Cinzas	0,29
Lipídios	0,4
Energia (Kcal/100g)	-

Fonte: Protzek, 1997; citado por Córdova, 2006.



A quantidade de carboidrato presentes no fruto está relacionada com o sistema fonte-dreno e da disponibilidade de reserva. O carboidrato disponível ao fruto depende do fornecimento dado pela planta, que está interligado com a área foliar e à atividade fotossintética. Os fatores em pré-colheita como a maturidade da planta, manejo, condições ambientais, época do ano e sistema de irrigação irão influenciar no acúmulo de carboidratos e na qualidade final do fruto (SILVA, 2019a).

Os carboidratos proporcionam textura e a palatabilidade desejável do alimento, fornecendo a maior parte das calorias na alimentação humana e constituem mais de 90% da matéria seca (MS) dos vegetais (MELO e VASCONCELOS, 2011).

A matéria seca apresenta uma correlação positiva com os sólidos solúveis, quanto maior a matéria seca no fruto durante a colheita maior o teor de sólidos solúveis após o armazenamento, uma vez que, cerca de 60 a 80% da matéria seca é constituído por carboidratos (PALMER, 2007; PALMER et al., 2010). Há também, um efeito positivo entre a MS e a firmeza de polpa, quanto maior a MS mais firme o fruto, esta relação ocorre, pois cerca de 11 a 17% da MS é composto por componentes estruturais (celulose, hemicelulose e pectina). Além disto, ocorre uma maior aceitabilidade de maçãs pelos consumidores quando a MS for mais alta, indo de 69% (132 g kg<sup>-1</sup>) para 83% (157 g kg<sup>-1</sup>). (PALMER et al., 2010).

A determinação do teor de MS está relacionada com a qualidade de frutos e ou hortaliças. Neste contexto, a busca por novos métodos que quantifiquem o conteúdo de MS vem crescendo.

### **2.3.2 Firmeza da polpa**

Um importante atributo de qualidade do fruto é a firmeza de polpa, que está relacionada com o grau de dureza, força ou resistência que necessita para que o fruto atinja uma dada deformação. Já a textura está relacionada com a dureza, maciez, fibrosidade, suculência, granulidade, resistência e elasticidade, que são características que representam a sensação produzida pelos sentidos (visão, audição, paladar, tato, olfato), sendo mais difícil determinar (SANTOS, 2018).

A firmeza de polpa de maçã é um importante indicador de qualidade e do período de conservação (GWANPUA et al., 2012). É uns dos principais fatores

considerado na hora da colheita e da comercialização dos frutos. Segundo a IN-05 de 2006, os frutos devem apresentar firmeza de polpa entre 9 e 22 lbs, ao extrapolar estes limites e a tolerância (5% do número de fruto contido na embalagem), os frutos são classificados como fora da categoria, ocorrendo a desclassificação do fruto, diminuindo o valor de comercialização (BRASIL, 2006).

Existe alguns fatores que causam alterações na firmeza de polpa, os dois principais processos são a perda elevada de água dos tecidos, causando a redução da pressão do turgor, situação bastante comum quando as maçãs são armazenadas em ambiente em que a umidade relativa do ar esteja muito baixa, e o outro ponto é a modificação na parede celular, devido as atividades enzimáticas (MODOLON et al., 2012; GIRARDI et al., 2015).

A firmeza de polpa é obtida através de substância pécticas, que compõem a parede celular. Com a maturação, tais substâncias vão sendo degradadas, ocorrendo o amolecimento dos tecidos dos frutos. A firmeza de polpa é mensurada visando estabelecer indiretamente, algumas mudanças em nível celular, como modificação na parede celular, tamanho das células e alterações bioquímicas na estrutura celular, além das transformações da protopectina em pectina solúvel (GIRARDI et al., 2002).

O conteúdo péctico faz parte da classe dos polissacáridos constituinte da parede celular, que sofre a mais marcante alteração durante o amadurecimento de certos frutos, como o aumento da solubilização e despolimerização associadas ao amolecimento dos frutos, sendo este atributo bastante importante durante a comercialização, já que afeta a qualidade (YAMAMOTO et al., 2011).

### **2.3.3 Sólidos solúveis**

Os sólidos solúveis (SS) são constituídos por compostos orgânicos presentes no citoplasma das células vegetais presentes nos frutos. Seu conteúdo é composto principalmente por açúcares solúveis, em torno de 99% (principalmente glicose, frutose, sacarose), e o restante por ácidos orgânicos e outros componentes em menores concentrações (SANTOS, 2018).

Os teores de SS nos frutos aumentam com a maturação do fruto. Isto ocorre devido a hidrólise do amido, que é transformado em açúcares simples, como glicose

e frutose, ou pela perda de água dos frutos, aumentando sua concentração (GIRARDI et al., 2002). A perda de SS depende da taxa respiratória, pois eles são utilizados durante este processo. Contudo, quando o fruto é armazenado em câmara fria, ocorre a redução do processo metabólico devido a redução da temperatura, reduzindo a respiração e, conseqüentemente, a perda de sólidos solúveis (GIRARDI et al., 2015).

O valor de açúcares nas maçãs é um importante indicador de qualidade, ao colher os frutos. No entanto, se for considerado de forma isolada, não é um atributo decisivo para a escolha do ponto de colheita, pois este fator pode apresentar grandes variações, sendo influenciado durante a maturação por diversos fatores, como a exposição da fruta na planta, irrigação, porta-enxerto, fertilização e condições climáticas (GIRARDI et al., 2002).

Para maçãs 'Gala' este atributo deve apresentar valores maiores do que 11 ° Brix, em ponto de colheita. Este é um valor médio de sólidos solúveis (°Brix), sendo uma medida indireta do teor de açúcares, uma vez que, à um aumento de valor, conforme esses teores vão se acumulando na fruta (SANTOS et al., 2013).

O método mais comum de estimar os SS é através de seu índice de refração ou °Brix. A presença de SS na água causa uma alteração do índice de refração, possibilitando determinar a quantidade de soluto pelo índice de refração da solução aquosa. A medida do índice de refração pode ser realizada através do auxílio de instrumentos como refratômetros de Abbé ou refratômetro de imersão e espectroscopia Vis-NIR (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; COSTA et al., 2019).

## 2.4 EVOLUÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação no infravermelho foi descoberta aproximadamente em 1800, pelo astrônomo alemão Frederick William Herschel (BURNS e CIURCZAK, 2001), através de um prisma de vidro conectado a um termômetro com bulbo preto, que permite aferir a temperatura em cada uma das cores. Foi observado que diferentes cores apresentavam uma distinta variação de temperatura, apresentando efeitos térmicos em diferentes regiões espectrais (SANTOS, 2018). A temperatura tende a aumentar conforme se aproximava do vermelho, e após o vermelho os valores da temperatura são ainda maiores, ou seja, há raios luminosos que não podem ser observados a olho

nu, mas tem capacidade de produzir calor. Esta radiação ficou conhecida como infravermelho (OLIVEIRA e SILVA, 2014). Outros estudos foram desenvolvidos baseando-se nesta descoberta, utilizando pesquisa com diferentes faixas espectrais (infravermelho próximo, médio, distante e ultravioleta) (SANTOS, 2018).

O primeiro espectrômetro surgiu em 1905, construído por Coblentz. O instrumento era constituído por sal, rocha e uma termo pilha acoplada a um galvanômetro de espelho, e com ele se obteve os primeiros espectros de compostos orgânicos. Apesar de ser um instrumento rudimentar, permitiu que Coblentz compreende-se que cada analito possui o seu próprio espectro (PASQUINI, 2003; CIURCZAK, 2006).

A modernização deste instrumento ocorreu devido ao interesse das indústrias de plásticos Inglesas e do setor agrícola que impulsionaram seu desenvolvimento (CEITIL, 2007). Em 1964, Karl Noris, utilizou pela primeira vez a espectroscopia NIR na agricultura, com o objetivo de avaliar a umidade em produtos agrícolas (OSBORNER, 1993). No ano de 1965, houve a primeira publicação de resultados obtidos com o uso desta tecnologia. Utilizou-se dois comprimentos de onda, com intuito de correlacionar os dados espectrais com os dados de referência, para avaliar a concentração do analito de interesse. Graça aos estudos e aprofundamento realizado por Noris, acarretou num maior interesse das indústrias farmacêuticas e bioquímicas por este instrumento (CIURCZAK, 2006).

Os autores Birth et al. (1985) publicaram resultados onde empregaram o NIR na avaliação do teor de matéria seca (MS) em cebola e de sólidos solúveis totais (SST) em melão. Posteriormente, iniciou um programa de desenvolvimento no Japão, onde analisaram SST em pêssegos (WALSH et al., 2020).

A partir de 1990, houve a aceitação deste instrumento para monitoração e controle dos processos industriais, ocasionado pelo aperfeiçoamento desta tecnologia, com o uso de fibras ópticas e o avanço do microprocessador (CEITIL, 2007).

No ano de 2000, foi lançado comercialmente o primeiro espectrômetro portátil, com objetivo de avaliar frutos no campo, esta tecnologia foi produzida pela Fantec (Japão), CP (Alemanha), Sacmi (Itália), Integradet Spectronics (Austrália), Kubota (Japão) e mais tarde, pela Felix Instrumente (Estados Unidos) (WALSH et al., 2020).

Com passar dos anos, a tecnologia do NIR se consolidou e vem sendo utilizado em diferentes segmentos, tais como, no setor agrícola e nas indústrias alimentícias,

têxtil, de combustíveis, cosméticos, tintas e entre outros (OSBORNE, 1993; SILVA et al., 2014). No setor agrícola, esta ferramenta é uma alternativa que pode ser empregada para avaliar e monitorar a qualidade dos produtos, que é fundamental para a sua comercialização (BETEMPS et al., 2011; JHA et al., 2012; JHA et al., 2014; MARQUES et al., 2016).

A espectroscopia está sendo aplicada na fruticultura há mais de 30 anos, as publicações científicas aumentaram nos últimos 15 anos com 310, 804 e 863 publicações nos últimos 5, 10 e 30 anos. Os artigos publicados são provenientes principalmente da China (45%), seguida pelos Estados Unidos (8%), Espanha (8%), Itália (6%) e Japão (5%) (WALSH et al., 2020).

Desde o período de 2015 a 2020, mais de 18 revisões foram publicadas com relação ao uso da espectroscopia Vis-NIR em frutas, abordando diferentes temas, tais como, as aplicações em alimentos em geral, commodities específicos ou atributos, métodos para avaliação do espalhamento de luz, comparação de diferentes técnicas, utilização de técnicas específicas aplicadas a análises de frutas (WALSH et al., 2020).

Entre as pomáceas, a maçã se destaca como a cultura que teve mais publicações entre 2015 e 2020. A maioria dos artigos publicados está relacionado com avaliação dos atributos MS e SS, firmeza de polpa, cor, defeito interno, espécie, origem, variedade e maturidade. A maioria dos artigos, utilizam faixas espectrais acima de 1050 nm e métodos de regressão PLS (WALSH et al., 2020).

Está chegando num ponto que a espectroscopia é inevitável ao meio científico (JAMRÓGIEWICZ, 2012). O aumento de pesquisas aplicando o espectrômetro é importante para incrementar informações sobre a tecnologia (BLEYE, 2012), contribuindo para sua adoção comercial e científica.

## 2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho apresenta na sua faixa de espectro três regiões distintas: o infravermelho próximo, que varia entre 700 a 2500 nm, o infravermelho médio, de 2.500 a 25.000 nm, conhecido como MID; e o infravermelho distante, de  $25 \times 10^3$  a  $100 \times 10^3$  nm, reconhecido como FAR (*far infrared*) (OSBORNE, 1993; SKOOG et al., 2006; LARKIN, 2011).

A espectroscopia está relacionada com a transferência de energia entre a luz-matéria, ou seja, o princípio consiste na aplicação da radiação do infravermelho próximo, ocasionando a transição vibracional das moléculas, resultando na absorção de luz em comprimentos de ondas específicos (LIMA e BAKKER, 2011; WALSH et al., 2020).

Quando a radiação do IV-próximo incide sobre a amostra, as características espectrais mudam devido as diferentes interações que ocorrem, como a absorção, dispersão e a reflexão (NICOLAI et al., 2007; LIMA e BAKKER, 2011;). Algumas moléculas presentes na amostra tem a capacidade de absorver a radiação, pois, ocorrem variações no momento do dipolo devido a vibração. Esta variação que as moléculas sofrem, correlacionada com a frequência natural que é coerente com a da radiação no infravermelho (REICH, 2005), permite a absorção desta radiação (FELIX et al., 2016). A molécula absorve radiação até um comprimento de onda, que ocorra a transição do seu estado fundamental para o estado excitado (ALMEIDA, 2009). Através da absorção em diferentes frequências, permite obter informações da composição químicas da amostra, as quais são específicas e únicas de cada átomo e molécula (SALA, 2008), possibilitando a identificação e quantificação dos grupos funcionais (SETTLER, 1997; SANTANA et al., 2020).

O espectrômetro é uma ferramenta utilizada para as análises qualitativa e quantitativa principalmente dos grupos orgânicos que possuem grande número de ligações, como os tipos C-H (pertence ao grupo metileno), O-H (grupo das hidroxilas) e N-H (grupo das amidas primárias e secundárias, sais, complexos orgânicos entre outros). Através da absorção de energia pelas moléculas orgânicas, o NIR consegue estimar o número e o tipo de ligações moleculares do produto (MUÑIZ et al., 2012).

O NIR apresenta uma praticidade em determinar diversos atributos de qualidade de forma não-destrutiva em apenas alguns segundos. É uma ferramenta que veio para substituir o modelo convencional de análise, onde não necessita a utilização de produtos químicos ou reagentes, consegue realizar análise simultânea de vários parâmetros em pouco tempo (15-60 segundo), não destrói as amostras e requer menor quantidade de mão-de-obra, conseqüentemente, menor será o custo variável (BETEMPS et al., 2011; JHA et al., 2012; SANTOS et al., 2012; JHA et al., 2014; MARQUES et al., 2016; SAEYS et al., 2019) Entretanto, a espectroscopia apresenta algumas desvantagens. Na região do infravermelho próximo, a distribuição

de bandas precisas é mais difícil, pois, uma única banda pode ser atribuída a várias possíveis vibrações. As propriedades físicas da amostra e o ambiente de teste podem influenciar o espectro, dificultando os registros dos dados, além disto, requer calibração (SAEYS et al., 2019).

A calibração do instrumento é um método de grande importância, pois, qualquer erro na medição, por menor que seja, pode vir a influenciar drasticamente as informações dos dados, afetando o processo de produção, e conseqüentemente, a confiabilidade do instrumento (TESTO, 2011).

A capacidade de desenvolver modelos de calibração e validar estes modelos usando dados espectrais é devido a quimiometria, que permite extrair o máximo de informações dos dados espectrais (PASQUINI, 2003; BARROS NETO et al., 2006; FERREIRA, 2015).

### **2.5.1 Quimiometria**

A quimiometria está intimamente relacionado com o espectrômetro de infravermelho próximo, pois, possibilita a calibração para a análise dos dados espectrais, a partir, de diferentes formas. Utiliza métodos matemáticos e estatísticos para extrair a maior quantidade de informações químicas relevantes (Figura 2), através das análises de dados, unindo a química, matemática e estatística. Desde o seu surgimento em 1970, até os dias atuais, foram gerados diferentes métodos que possibilitam a interpretação de dados que antes era impossível (CHAU, et al, 2004; FORINA et al., 2007; VARMUZA e FILZMOSER, 2008; BROWN et al., 2009; FERREIRA, 2015).

Este método quimiométrico vem sendo empregado em diferentes áreas da ciência, surgindo como uma necessidade, a fim, de analisar grande número de dados gerados pelo desenvolvimento de novos instrumentos de pesquisa. Com os avanços tecnológicos, o crescimento da área química (orgânica, analítica ou medicinal), chegou a um certo ponto que a conexão entre os equipamentos e os computadores acabam fornecendo uma grande quantidade de informações, constantemente variada e complexa (FERREIRA et al., 1999; FERREIRA, 2015).

Devido ao seu avanço, novas formas de análise de dados vêm sendo empregado, de acordo, com sua especificação, tanto para planejamento dos dados como para sua classificação. Diante disso, a quimiometria foi dividida em diferentes áreas de pesquisa, porém, as três principais áreas são planejamento e otimização de medidas e experimentos, reconhecimento de padrões e, a calibração multivariada (SANTANA et al., 2020).

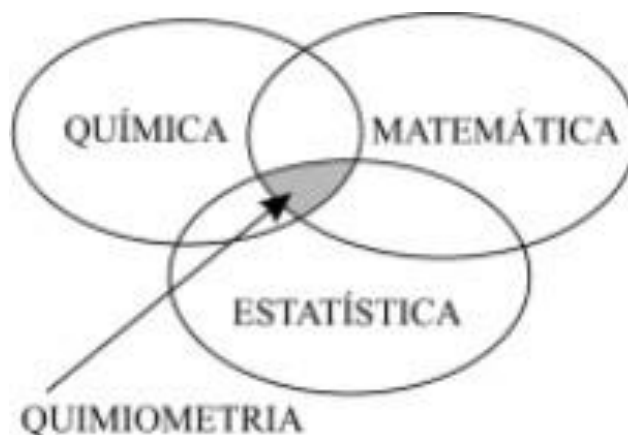
A calibração é um dos principais métodos aplicado em problemas analíticos. Antes mesmo do desenvolvimento de um método multivariado é necessário a realização de análise exploratória, com finalidade de obter informações e ainda identificar tendências dos dados, levando em consideração as medidas multivariadas contidas nas amostras analisadas. Os métodos mais utilizados no modelo de calibração multivariadas envolve quadrado mínimo parcial (PLS), e estão relacionados com outros modelos como a regressão clássica pelo mínimo quadrado (CLS), a regressão pelo inverso dos mínimos quadrados (ILS), regressões em componentes principais (PCR) e regressão linear múltipla (MLR) (FORINA, 2007; SOUZA e POPPI, 2012).

Entre os métodos utilizados para o ajuste linear entre as variáveis analisadas para a construção do modelo de calibração multivariada, o método de regressão por mínimo quadrado parcial (PLS) é o mais empregado para relacionar os espectros com os valores de referências, utilizando diferentes técnicas padrão de pré-processamento, como a centralização da média, variação normal padrão (SNV) ou derivadas (SAEYS et al., 2019).

Na regressão por mínimo quadrado parcial (PLS) há construção de um modelo, de modo, que seja obtida a covariância máxima entre a matriz espectral  $x$  e o vetor de resposta  $y$ , gerando um determinando número de variáveis latentes (VL), onde as variáveis latentes são organizadas de acordo com sua relevância. A regressão por mínimos quadrados parciais, apresenta um bom resultado quando existe uma grande quantidade de correlação de informações comuns, sendo um método que pode ser utilizado para prever ao mesmo tempo vários parâmetros de qualidade que seja de interesse (NICOLAI et al., 2007; VARMUZA e FILZMOSER, 2008; FERREIRA, 2015).



Figura 2- Interdisciplinaridade da quimiometria.



Fonte: Ferreira, 2015.

#### 2.5.1.1 *Calibração Multivariada*

Para realizar a calibração necessita um certo nível de conhecimento do operador em relação ao funcionamento do instrumento, sobre a quimiometria e dos softwares utilizados para a realização da calibração. Além disto, depende do número de amostras e de como elas foram selecionadas, bem como a necessidade de calibração constantemente (atualização dos modelos) do instrumento, para não afetar a confiabilidade de operação (SAEYS et al., 2019; WALSH et al., 2020).

Segundo INMETRO (2021), a calibração pode ser definida como um conjunto de operações (sob condições específicas) que relaciona os valores de um instrumento de medição ou sistemas de medição ou valores de uma medida materializadas ou de referências, e os valores referentes das grandezas estabelecidas por padrões.

A calibração é uma das principais áreas da quimiometria, consegue combinar métodos estatísticos com os valores químicos, ou seja, estima a concentração de um ou mais espécies, cuja os dados dos parâmetros químicos do sistema de interesse são conhecidos (BRO, 2003, HOPKE, 2003; FREIRE et al., 2014). Assim, como a maioria dos equipamentos, o espectrômetro NIR necessita de calibração prévia. É realizado utilizando amostras de composição conhecidas e determinadas através de funções matemáticas, estabelecendo uma relação entre as medidas instrumentais com os valores do atributo de interesse, estabelecendo uma relação entre estas duas

variáveis, onde  $x$  representa a matriz espectral (correspondendo o comprimento de onda e o número de espectro) e o  $y$  corresponde aos valores de referência, os parâmetros que se deseja analisar, para que possa ser usado posteriormente, para prever o analito de interesse numa nova amostra a partir dos dados experimentais (BRERETON, 1990; GELADI, 2003; NICOLAI et al., 2007; FORATO et al., 2010; FERREIRA, 2015; RIBEIRO e VISCOVINI, 2018).

A calibração multivariada possibilita a análise simultânea de múltiplas propriedades de uma dada amostra, adquirindo informações sobre a composição química de interesse (VONCINA et al., 2007; SONG et al., 2011). Assim, torna-se uma ferramenta de grande importância para análises de dados, pois, permite a interpretação dos dados mesmo com interferência, desde que os mesmos estejam presentes nas amostras avaliadas que serão utilizadas para a construção dos modelos de calibração (SILVA, 2019a).

#### *2.5.1.2 Validação dos modelos de calibração*

Antes que os modelos de calibração possam ser usados, é necessário validar estes modelos, na qual consiste em aplicá-los sobre as amostras que não fazem parte do conjunto de dados utilizados no processo de modelagem e cujo valores do analito de interesse sejam conhecidos para avaliar sua capacidade preditiva. Nesta fase, consegue-se estimar erros e melhorar alguns parâmetros do modelo buscando aumentar a eficiência de previsão (THOMAS, 1994; FORINA et al., 2007; VARMUZA e FILZMOSE, 2008; FERREIRA, 2015).

A validação avalia o desempenho dos modelos de calibração obtidos. Recomenda-se geralmente utilizar entorno de 2/3 das amostras na construção dos modelos de calibração e 1/3 para validação (SAEYS et al., 2019). A validação é conhecida também como conjunto de teste ou modelo de treinamento. Existem alguns critérios que devem ser considerados ao realizar a validação, tais como: quantidade de amostras e as variações na concentração dos analitos, as condições ambientais, genético, técnica e condições de processamento, variações instrumentais, precisão, entre outros (FOSS, 2018).

A validação é um método analítico de extrema importância, pois gera informações confiáveis e confere confiabilidade aos modelos obtidos. Ao validar um modelo, está garantindo que este modelo é correto e que pode ser aplicado na prática, fornecendo resultados que podem influenciar a aprovação e comercialização desta tecnologia (RIBANI et al., 2004; ALBANO e RAYA-RODRIGUES, 2009).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado durante a safra 2020/2021, com cultivares de macieiras do grupo 'Gala', sendo desenvolvido no Laboratório de Fisiologia e Tecnologia Pós-colheita da Universidade Estadual de Santa Catarina, Lages-SC.

#### 3.1 VISÃO GERAL

Foram colhidos frutos das cultivares Galaxy, Imperial Gala, Maxi Gala e Royal Gala em pomares comerciais localizados em quatro regiões produtoras, Vacaria (RS), Fraiburgo (SC), Painel (SC) e São Joaquim (SC), situados em 971, 1.048, 1.144 e 1.353 m de altitude respectivamente.

Após a colheita, os frutos foram transportados até o laboratório localizado no município de Lages (SC). Os frutos foram divididos em 22 lotes (22 pomares distintos), cada lote composto por 300 frutos.

No município de Fraiburgo foram colhidos frutos da cultivar Imperial Gala, de cinco pomares distintos, os quais foram denominados lotes 1 a 5. Em Vacaria foram colhidos frutos das cultivares Maxi Gala (lotes 6 e 7), Galaxy (lotes 8 a 12) e Royal Gala (lote 13), em oito pomares distintos. Em Painel foram colhidos frutos da cultivar Imperial Gala em dois pomares distintos (lotes 14 e 15). No município de São Joaquim foram colhidas maçãs das cultivares Imperial Gala (lotes 16 a 18), Galaxy (lotes 19 e 20) e Royal Gala (lotes 21 e 22).

O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, os frutos foram analisados na colheita, a fim de avaliar se o Vis-NIR pode ser utilizado como ferramenta para análise não destrutiva dos parâmetros de qualidade (massa seca, sólidos solúveis, firmeza de polpa e textura). Para a segunda etapa do experimento os frutos foram armazenados e posteriormente avaliados visualmente distúrbios fisiológicos (escaldadura, escurecimento de polpa e *bitter pit*) com o objetivo de determinar se o Vis-NIR pode ser utilizado como uma ferramenta preditiva para a detecção precoce de distúrbio fisiológico em pós-colheita.

### 3.2 EXPERIMENTO 1 - AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE MAÇÃ 'GALA' NA COLHEITA.

Os frutos foram numerados e marcados com um círculo na junção entre a cor amarela e vermelha da epiderme do fruto, onde foram realizadas todas as análises das variáveis respostas (leitura com o Vis-NIR, MS, firmeza de polpa, SS e textura), de maneira que as mesmas ocorressem na mesma região do fruto (Figura 3).

Figura 3 – Identificação, numeração e marcação dos frutos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na primeira etapa, foram utilizados cento e cinquenta frutos de cada lote (totalizando 3.300 frutos). Inicialmente foi realizada a leitura dos espectros através do espectrômetro Vis-NIR portátil, e posteriormente, as análises de MS, SS, firmeza de polpa e textura. Os dados obtidos, foram utilizados para a construção de modelos de calibração multivariados.

O desenvolvimento dos modelos de calibração para a determinação de MS, SS, firmeza de polpa e textura foi realizado em 3 fases: fase 1: foram utilizados todos os dados obtidos na leitura dos espectros e das análises destrutivas (dados de

referência), sem haver a separação dos dados conforme as cultivares e a localização (onde os frutos foram colhidos), a fim, de desenvolver modelos de calibração de utilização prática abrangente. Na fase 2: foram utilizados todos os dados (dos espectros e os de referências), porém, eles foram separados e organizados de acordo com a cultivar, independentemente do local da colheita. Na fase 3: foram utilizados todos os dados, contudo, foram separados e organizados conforme a cultivar e a localização do pomar, a fim, de construir modelos de calibração mais específicos.

### 3.2.1 Equipamento e aquisição espectral

Para a aquisição espectral foi utilizado o espectrômetro Vis-NIR, modelo F750, da marca Felix Instruments®, produzido no Estados Unidos. É um instrumento portátil, pesando entorno de 1kg. Constituído por uma lâmpada de Tungstênio com lente de sílica, que emite radiação na faixa espectral de 310 a 1.100 nm, correspondendo a região da luz visível e do infravermelho próximo. Com resolução espectral de 8 a 13nm (Figura 4).

Figura 4 - Espectrômetro Félix F-750 Instruments.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na leitura dos espectros, o equipamento foi colocado na vertical em uma bancada com a lente posicionada para cima e o fruto com casca entrou em contato direto com a lente do Vis-NIR.

Os espectros foram registrados a uma temperatura média de 22°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) e em uma condição de luminosidade de laboratório (realizado as análises durante o dia).

### 3.2.2 Análise de referência

Para a análise de referência, foi utilizada uma amostra da mesma região onde foram obtidos os espectros, sendo os frutos analisados individualmente.

#### 3.2.2.1 *Matéria Seca (MS)*

A MS foi determinada pela diferença entre a amostra úmida e seca. As amostras foram colocadas em estufa a 65 °C sob vácuo até a massa ser constante (AOAC, 2016). Foi utilizada uma amostra de cada fruto apresentando as dimensões de 2 x 2 x 2,5 cm (comprimento, largura e profundidade), retirada da região equatorial de cada fruto (sem a presença da epiderme). As amostras foram pesadas individualmente com o auxílio de uma balança analítica. Os resultados obtidos foram expressos em porcentagem de MS. Para calcular a MS foi utilizado a equação:

$$\text{MS (\%)} = (\text{MSf/MF}) \times 100$$

Onde:

MS: Matéria seca em porcentagem

MSf: Peso final da amostra

MF: Peso inicial da amostra.

#### 3.2.2.2 *Teor de Sólidos Solúveis (SS)*

Para a determinação dos SS foi utilizado um refratômetro portátil digital modelo PR-201  $\alpha$  (Atago, Tóquio, Japão) com compensação automática de temperatura (Figura 5).

As leituras foram realizadas utilizando aproximadamente 1 ml de suco de maçã, extraído com centrifuga, o qual foi colocado sobre o sensor de refratômetro, que tinha sido previamente calibrado com água destilada. Os resultados foram expressos em °Brix.

Figura 5 - Refratômetro portátil digital, marca Atago, modelo PR-201.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

### 3.2.2.3 Firmeza de polpa

A firmeza de polpa foi quantificada utilizando um analisador de textura digital Guss, composto por uma ponteira de 11 mm de diâmetro (Figura 6). A penetração ocorreu próximo da área que foi realizada a leitura dos espectros. Previamente se retirou uma pequena porção da epiderme. Os resultados foram expressos em Newtons (N).



Figura 6 - Penetrômetro automatizado Guss utilizado para medição da firmeza de polpa



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

#### 3.2.2.4 Textura

As análises de textura dos frutos foram efetuadas com auxílio do texturômetro TA.XT /Plus, utilizando o software *Texture Exponent*. Foi utilizado um *probe* com ponteira cilíndrica de aço inoxidável, com diâmetro de 2 mm (modelo P/2), com penetração de 30 mm e velocidade de penetração de 1,0 mm/s. Foi realizada uma medição por fruto (Figura 7). Os resultados obtidos foram expressos em Newton (N) (Figura 7).

Figura 7 - Texturômetro TA. XT/ Plus.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

### 3.2.3 Processamento dos dados

O processamento dos dados obtidos foi realizado através do software The Unscrambler X<sup>®</sup> (versão 10.4, 64-bits, CAMO, Oslo, Noruega), que possibilitou realizar os cálculos referentes ao pré-processamento dos espectros brutos, a fim de selecionar as variáveis para construção e otimização dos modelos de calibração multivariadas.

Dois diferentes métodos de pré-processamento quimiométrico as derivadas de 1<sup>a</sup> e de 2<sup>a</sup> ordem pela filtragem de Savitzky-Golay e Variação Normal Padrão (SNV), foram aplicados aos espectros brutos, com objetivo de retirar os espectros anômalos e corrigir os dados espectrais, facilitando a extração de informações espectrais. Assim, os dados não processados e os dois pré-processamentos foram avaliados.

Em seguida, realizou-se o desenvolvimento dos modelos de calibração, utilizando a técnica de regressão por mínimo quadrado parcial (PLS), com finalidade de relacionar os valores dos atributos de qualidades (massa seca, firmeza de polpa, sólidos solúveis e textura) obtidos das análises de referências com os dados espectrais registrados com o Vis-NIR.

Para avaliar o desempenho da calibração são utilizados alguns modelos estatísticos como valor da raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV), erro quadrático médio da calibração (RMSEC), coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O método considerado neste trabalho para avaliar a capacidade

preditiva dos modelos obtidos foi o erro quadrático médio da validação cruzada relativo (RMSECVr). Durante o processo de validação, utilizaram-se as informações das amostras de calibração e todos os modelos foram submetidos ao procedimento de validação.

### 3.3 EXPERIMENTO 2 – AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL COMO FERRAMENTA PREDITIVA NA DETERMINAÇÃO DE DISTÚRBIOS FISIOLÓGICOS EM PÓS-COLHEITA.

Foram utilizados 150 frutos de cada lote (ao todo 3.300 frutos), sendo identificados e avaliados com o espectrômetro Vis-NIR portátil, e após armazenados em câmara fria, durante um período de três meses, numa temperatura de 1,5°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) e umidade relativa do ar entorno de 92% ( $\pm 0,2\%$ ).

Após o armazenamento os frutos foram retirados da câmara fria e permaneceram durante 7 dias em temperatura ambiente, com finalidade de simular a vida de prateleira. Posteriormente, realizou-se as análises dos frutos com o espectrômetro Vis-NIR portátil. Em seguida, os frutos foram submetidos às análises físico-químicas para determinação de MS, SS, firmeza de polpa e textura. Os dados obtidos das análises destrutivas foram utilizados para a construção dos modelos de calibração multivariados, a fim de ampliar a faixa dos valores de referências melhorando o desempenho dos modelos. Também foram realizadas, de forma visual, avaliações de incidência e severidade dos distúrbios fisiológicos (escaldadura, escurecimento da polpa e *bitter pit*). Com os dados obtidos, procurou-se desenvolver os modelos de predição para incidência e severidade dos distúrbios fisiológicos em maçãs das cultivares do grupo 'Gala', usando dados espectrais adquiridos na colheita e após o armazenamento.

#### 3.3.1 Equipamento e aquisição espectral

A coleta dos espectros e o equipamento utilizado foram descritos anteriormente no item 3.2.2.

#### 3.3.2 Análises de referências

Realizada análise físico-químico dos atributos de qualidade (MS, SS, firmeza de polpa e textura). Utilizaram-se 50 frutos de cada lote, totalizando 1.100 frutos.

Os procedimentos empregados para análise físico-químicas dos frutos foram descritos anteriormente. Os dados obtidos foram utilizados para a construção dos modelos de calibração multivariados, com finalidade de ampliar a faixa dos valores de referências melhorando os modelos de calibração.

### 3.3.3 Análises de distúrbio fisiológico

Neste estudo, 3.300 maçãs das cultivares do grupo 'Gala' foram usadas, para a construção de modelos de previsão, com intuito de detectar precocemente distúrbios fisiológicos (escurecimento da polpa, escaldadura e *bitter pit*).

A análise de distúrbios fisiológicos foi realizada de forma visual, observando o fruto tanto externamente como internamente, sendo avaliado a incidência (apresenta o distúrbio) e severidade (o grau de manifestação desse distúrbio).

Os distúrbios fisiológicos avaliados foram escurecimento da polpa (distúrbio interno), escaldadura e *bitter pit* (distúrbios externos). Para determinar severidade do escurecimento da polpa foi utilizado uma escala de 1 a 4 (1= sem distúrbio, 2= 1 a 30 % da polpa com escurecimento, 3= 30 a 60% da polpa com escurecimento e 4= mais de 60% da polpa com sintoma), conforme descrito por Magrin et al. (2017). Na avaliação de severidade da escaldadura superficial foi usado uma escala de 1 a 4 (1= ausência de sintomas, 2= 25% da fruta com o sintoma, 3= entre 25% e 50% da superfície da fruta apresentando o sintoma e 4= acima de 50% da área do fruto com sintoma) (BETINELLI et al., 2017). Para o *bitter pit*, a avaliação de severidade foi determinada contando o número de lesões visíveis por fruto.

A construção dos modelos de previsão foi desenvolvida utilizando a faixa espectral variando entre 315 e 1.131 nm. O resultado foi comparado com a faixa espectral entre 950 e 1.200 nm, a qual foi utilizado por Mogollón et al. (2021), para detecção precoce de *bitter pit* em maçã assintomática de Fuji utilizando o espectrômetro NIR.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EXPERIMENTO 1 - AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTEIS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE MAÇÃ 'GALA' NA COLHEITA.

#### 4.1.1 Análise de referência

Os dados das referências foram obtidos através das análises destrutivas de maçãs Maxi Gala, Royal Gala, Imperial Gala e Galaxy. Foi observado grande variação entre frutos quanto aos resultados dos parâmetros físico-químicos analisados (Tabela 2). Esta amplitude dos dados é atribuído aos diferentes estágios de maturação e dos frutos utilizados.

Todos os parâmetros apresentaram alta variabilidade (Tabela 2). O SS variou entre 7,6 e 16,6 ° Brix, o valor médio foi 12,3 °Brix. A MS e textura também apresentaram grande variabilidade com intervalos de 8,7 a 22,1 % e 6,0 a 19,3 N, respectivamente. O mesmo foi observado para a firmeza de polpa, que apresentou valores de 26,8 a 99,8 N, com valor médio de 69,4 N. Esta variabilidade tem grande importância para a construção dos modelos de calibração, uma vez que, uma maior variação de dados melhora a robustez e o desempenho dos modelos (FOSS, 2018; SAEYS et al., 2019), permitindo que o espectrômetro Vis-NIR analise frutos em diferentes estágios de maturação.

Tabela 2 - Intervalo de valores e médias, número de observações, desvio padrão e coeficiente de variação dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs das cultivares do grupo Gala.

Parâmetros de Qualidade	Faixa	Média	N <sup>1</sup>	DP <sup>2</sup>	CV(%) <sup>3</sup>
Sólidos solúveis (° Brix)	7,6-16,6	12,29	4.387	1,18	9,6
Matéria seca (%)	8,7-22,1	14,06	4.374	1,44	10,2
Firmeza de polpa (N)	26,8-99,8	69,38	4.063	15,08	21,7
Textura (N)	6,04-19,3	12,00	4.084	2,26	18,8

<sup>1</sup>Número de amostra analisada. <sup>2</sup>Desvio Padrão. <sup>3</sup>Coefficiente de Variação. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

#### 4.1.2 Análise multivariada

Os espectros de absorvância foram registrados e ajustados para a faixa de 620 a 980 nm, para a calibração e predição.

Diferentes pré-tratamentos foram testados para cada modelo preditivo desenvolvido, como as derivadas na primeira e segunda ordem pela filtragem de Savitzky-Golay e a variação normal padrão (SNV). O desempenho dos pré-tratamentos foi avaliado por meio dos valores de RMSECV. As derivadas pela filtragem de Savitzky-Golay não favoreceram o desenvolvimento dos modelos de calibração. Já o pré-tratamento por SNV apresentou melhores resultados. Optou-se por usar a suavização SNV, pois, é o método que apresentou os menores erros, além de ser uma técnica prática, eficiente e consegue-se reduzir ou eliminar os efeitos do espalhamento de luz.

A maçã é constituída principalmente por água e, por causa deste alto teor de água, a banda de absorção da água predomina no espectro NIR, conforme relatado por Magwaza et al. (2012). As curvas das médias espectrais apresentaram picos máximos, característico da banda de absorção da água, na região de 751 nm de comprimento de onda, a qual é atribuída às pontes de hidrogênio O-H. O amido e os açúcares exibem bandas de absorção do quarto e terceiro sobretom, relacionado ao grupo C-H, localizado no comprimento de onda de 750 nm (MARQUES, 2017; MARQUES e FREITAS, 2020). De maneira geral, os compostos que compõem os frutos (amido, açúcares e ácidos orgânicos) são difíceis de visualizar devido a apresentarem banda de absorção próxima das regiões onde as bandas da água apresentam forte absorção (GOLIC et al., 2003).

#### 4.1.3 Construção dos modelos de calibração

A construção dos modelos de calibração multivariada foi realizada através de faixas espectrais específicas, variando de 620 a 980 nm. A limitação dos espectros a esta faixa proporcionou modelos de previsão com menores valores de RMSECVr. As regiões espectrais que apresentaram ruídos significativos foram excluídas das

análises, com finalidade de evitar a introdução de informações ruidosas aos modelos desenvolvidos.

Com o desenvolvimento dos modelos de calibração, sem considerar a cultivar e o local de produção. Foi possível observar que os parâmetros de firmeza de polpa e textura (Tabela 3) apresentaram altos valores dos erros médios relativos de validação cruzada (RMSECVr 21,16% e 18,08% respectivamente), tornando inviável a aplicação prática destes modelos. Importante destacar que 10% é o limite para o modelo ser considerado aceitável para o uso prático (SILVA, 2019a). Os resultados de RMSECVr obtidos foram insatisfatórios, quando comparado com os dados encontrados por Giovanelli et al. (2014), que alcançou em erro percentual de 4,1% para predição de firmeza de polpa em maçãs 'Golden Delicious', com a aplicação de espectroscopia NIR na faixa espectral entre 380-1.690 nm. Quing et al. (2007), também encontraram resultados melhores, com a utilização do espectrômetro NIR, operando na faixa de 700-1.100 nm, para estimativa da firmeza de polpa em maçãs 'Fuji', onde obtiveram modelos de previsão com RMSECVr de 8%. Segundo Giovanelli et al. (2014), a firmeza de polpa é um parâmetro de qualidade de difícil estimativa pelo método não destrutivo, resultando em modelos de previsão insatisfatórios ou inconsistentes quando comparado com os métodos tradicionais.

Para os SS (Tabela 3) foi possível obter, modelo preditivo satisfatório, com valor baixo de erro percentual para RMSECVr de 7,65%. Em relação a faixa espectrais utilizadas para calibração deste atributo, a utilização prática desse modelo de calibração é possível. O desempenho preditivo encontrado foi um pouco inferior ao relatado por Giovanelli et al. (2014) e Nturambirwe et al. (2019). Estes autores, utilizando um espectrômetro NIR portátil, obtiveram valores RMSECVr de 3,2% em maçãs Golden Delicious. Nturambirwe et al. (2019), por sua vez, empregando o espectrômetro NIR para determinação de SS em Golden Delicious, Granny Smith e Royal Gala obtiveram valores de RMSECVr de 4,19%, 5,05% e 2,94%, respectivamente. No entanto, os resultados encontrados no presente podem ser considerados satisfatórios, condizentes com os dados da literatura, afirmando que a aplicação do método não destrutivo para determinar SS em maçãs é uma alternativa viável (NICOLAI et al., 2007).

A MS (Tabela 3) também apresentou modelo de calibração com bom desempenho preditivo, com RMSECVr de 8,17%. Contudo, desempenho preditivo



melhores foram obtidos por outros autores em maçãs e outras espécies de frutas. Kaur et al. (2017), utilizando o espectrômetro portátil F-750, na faixa espectral de 650 a 950 nm, para determinar MS em maçãs, kiwi, ameixa, pêssego e nectarina, obtiveram valores de RMSECVr de 4,3% para maçãs, 3,4% para Kiwi e 6,0% para os demais frutos. Em outro estudo, Marques e Freitas (2019), também utilizando o espectrômetro F-750, mas operando na faixa espectral de 750 a 1065 nm, obtiveram RMSECVr de 4,3 % para umbu (*Spondias tuberosa*).

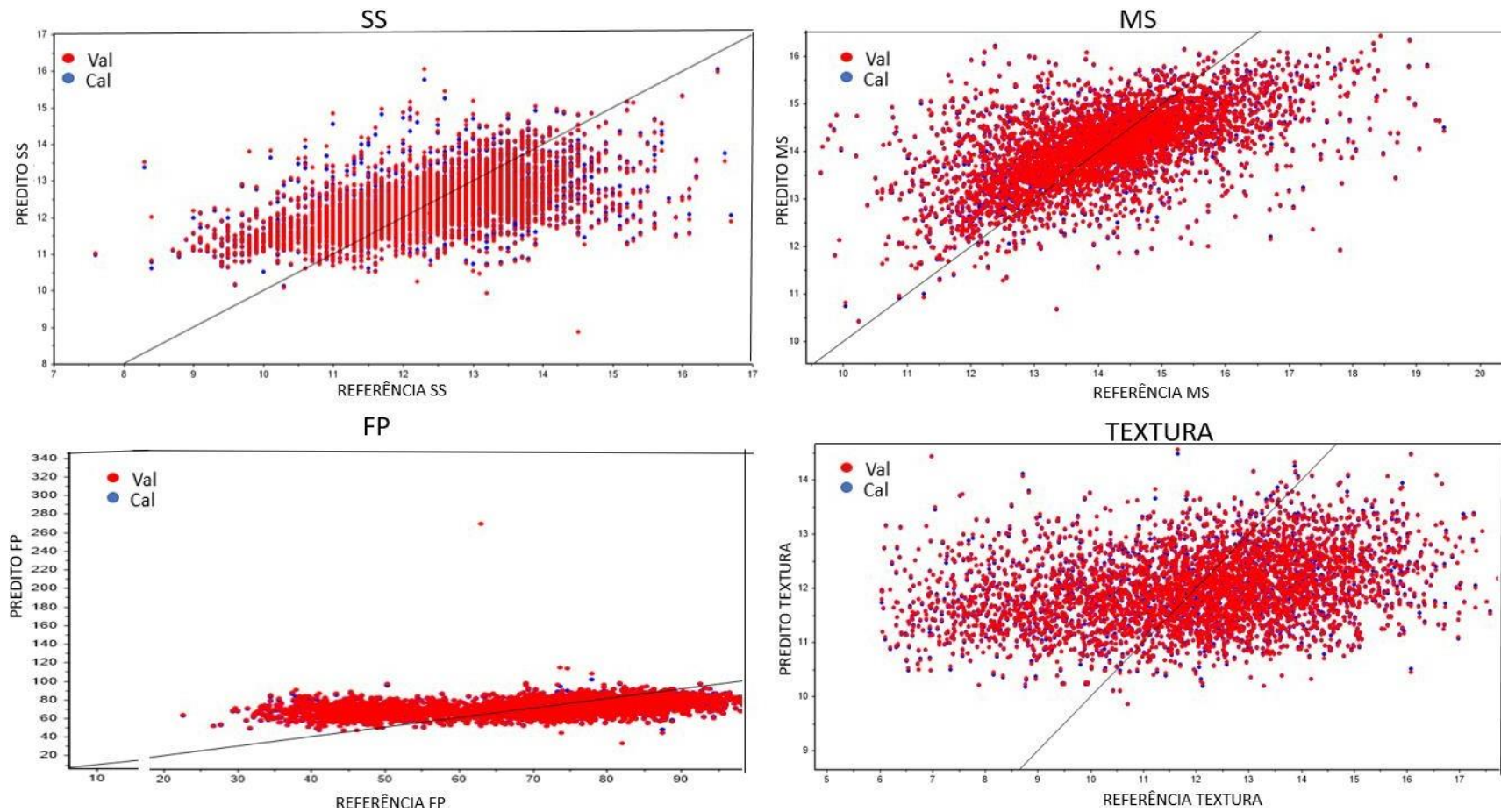
Na figura 8, a representação gráfica relacionando os dados obtidos de referência e os valores preditos, pode-se observar que a dispersão dos conjuntos de calibração (círculos azuis) e validação (círculo vermelho) não apresentaram diferença expressiva entre si, porém, as amostras estão distribuídas aleatoriamente entorno da linha bissetriz, evidenciando a existência de amostras anômalas. Através do valor predito e o valor real (referência), pode ser interpretado o erro de modelagem (El ABASSAY et al., 2011).

Tabela 3 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs das cultivares do grupo Gala.

Parâmetros	Faixa <sup>1</sup> (Valor Médio)	N <sup>2</sup>	VL <sup>3</sup>	Outliers*	R-Square	RMSEC <sup>4</sup>	RMSECV <sup>5</sup>	RMSECVr(%) <sup>6</sup>
SS (°Brix)	7,6-16,6 (12,29)	4.387	7	62	0,35	0,93	0,94	7,65
MS (%)	8,65-22,08 (14,06)	4.374	7	89	0,33	1,14	1,15	8,17
FP (N)	2,8- 99,84 (69,38)	4.063	7	32	0,12	14,62	14,68	21,16
Textura (N)	6,04-19,30 (12,00)	4.084	4	64	0,08	2,17	2,17	18,08

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup> Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup> Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 8 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) em maçãs das cultivares do grupo Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz.



No desenvolvimento dos modelos de calibração multivariado, por cultivar, sem considerar o local de produção, os parâmetros firmeza de polpa e textura apresentaram modelos de previsão insatisfatório para todas as cultivares do grupo Gala avaliadas no estudo (Tabela 4, 5, 6 e 7), apresentando RMSECVr superior a 10%. Foram encontrados valores de RMSECVr para firmeza de polpa de 21,10%, 12,73%, 19,78% e 19,88% para as cultivares Galaxy, Maxi Gala, Royal Gala e Imperial Gala, respectivamente. Para textura foram obtidos valores de RMSECVr de 25,43%, para 'Galaxy', 13,26%, para 'Maxi Gala', 25,89%, para 'Royal Gala' e 22,44%, para 'Imperial Gala'. Os modelos de previsão não apresentaram bom desempenho para avaliar firmeza de polpa e textura, independentemente da cultivar do grupo Gala avaliadas na pesquisa, não sendo indicado o uso prático destes modelos. Neste caso, os resultados obtidos podem ser explicados pela diferença entre os locais de produção dos frutos usados no estudo. Segundo Teh et al. (2020), o local de produção é um fator importante, que afeta a precisão de previsão do espectrômetro NIR. Não sendo recomendado a utilização desta ferramenta em locais que são geograficamente opostos (Norte- Sul), tanto para calibração quanto na previsão de atributos de qualidade.

Os parâmetros SS e MS apresentaram baixos valores ( $\leq 10\%$ ) de erro percentual para RMSECVr em todas as cultivares do grupo 'Gala' avaliadas, obtendo bons modelos de previsão. O desempenho dos modelos de calibração para SS se apresentou satisfatório, havendo uma pequena diferença nos valores de RMSECVr entre cultivares, com 7,68%, 6,35%, 6,27%, e 6,67% para 'Galaxy', 'Maxi Gala', 'Royal Gala' e 'Imperial Gala', respectivamente.

Para a MS, os parâmetros estatísticos também evidenciaram (Tabela 4, 5, 6 e 7) a boa eficiência do espectrômetro Vis-NIR para previsão deste atributo de qualidade de MS em maçãs das cultivares avaliadas. O erro de calibração (RMSEC) e de validação cruzada (RMSECV) foram próximos de 1%, correspondendo a um erro relativo entre 7% e 8,85%, estes resultados atesta a capacidade preditiva do modelo.

São apresentados nas figuras 9, 10, 11 e 12 os conjuntos de dados das cultivares do grupo Gala utilizadas no estudo. Observa-se que as amostras estão distribuídas em torno da linha bissetriz, evidenciando a existência de amostras anômalas, principalmente nos parâmetros firmeza de polpa e textura.

Tabela 4 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Galaxy.

Parâmetros	Faixa <sup>1</sup> (Valor Médio)	N <sup>2</sup>	VL <sup>3</sup>	Outliers*	R-Square	RMSEC <sup>4</sup>	RMSECV <sup>5</sup>	RMSECVr(%) <sup>6</sup>
SS (°Brix)	7,6-16,2 (12,11)	1.396	7	46	0,52	0,92	0,93	7,68
MS (%)	8,65-26,10 (13,78)	1.396	7	38	0,32	1,21	1,22	8,85
FP (N)	29,41- 99,56 (69,15)	1.369	6	47	0,09	13,45	14,59	21,10
Textura (N)	6,31-19,28 (12,19)	1.400	7	35	0,15	3,05	3,10	25,43

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup> Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 9 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Galaxy. A linha contínua preta representa a bissetriz.

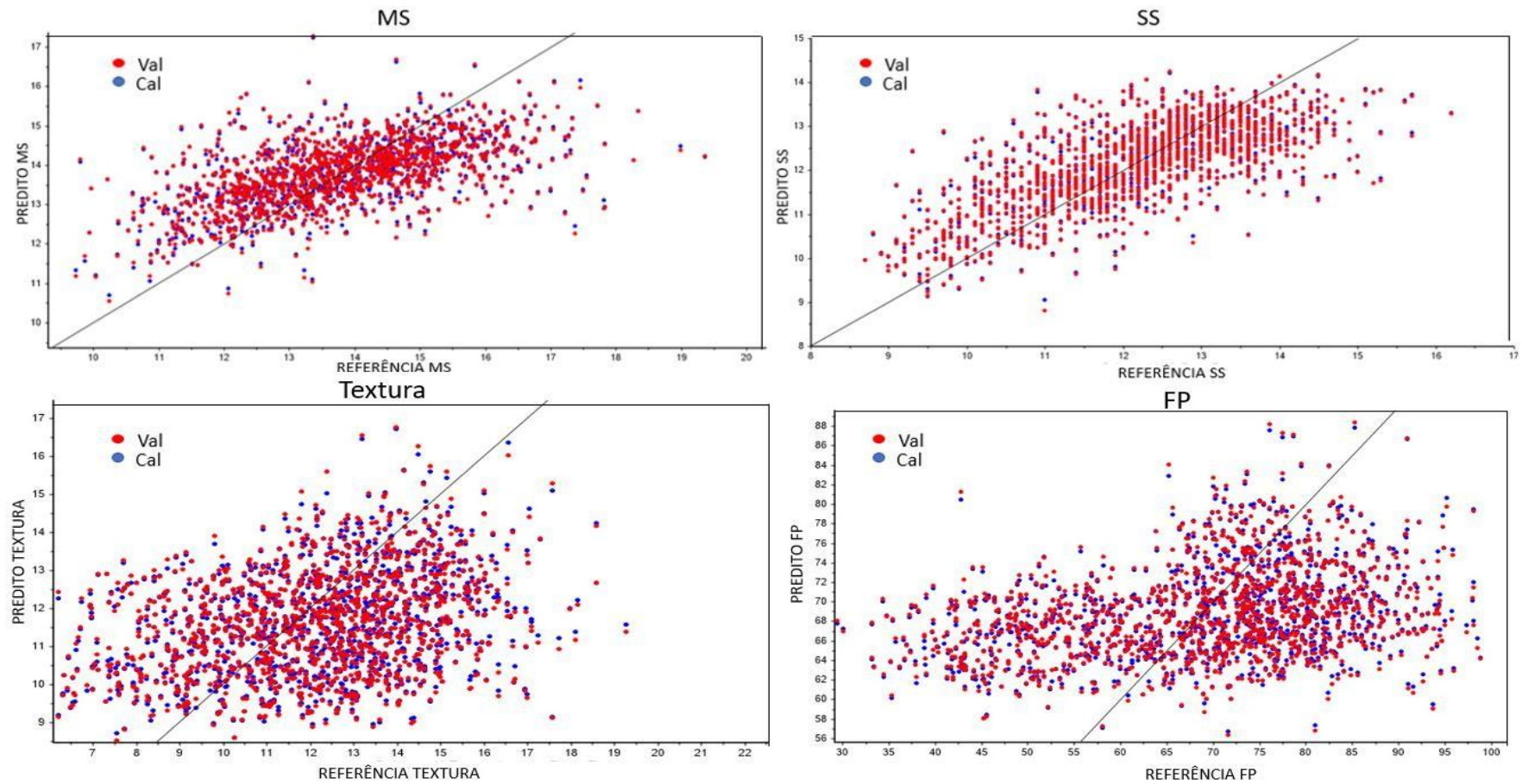


Tabela 5 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Maxi Gala.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	9,8-16,1 (12,44)	400	6	20	0,38	0,76	0,79	6,35
MS (%)	11,18-20,91 (15,03)	400	7	16	0,42	1,03	1,08	8,17
FP (N)	34,58- 99,87 (75,40)	380	7	13	0,66	9,21	9,60	12,73
Textura (N)	6,65-18,31 (12,90)	400	6	10	0,40	1,67	1,71	13,26

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup>Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.



Figura 10 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Maxi Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz.

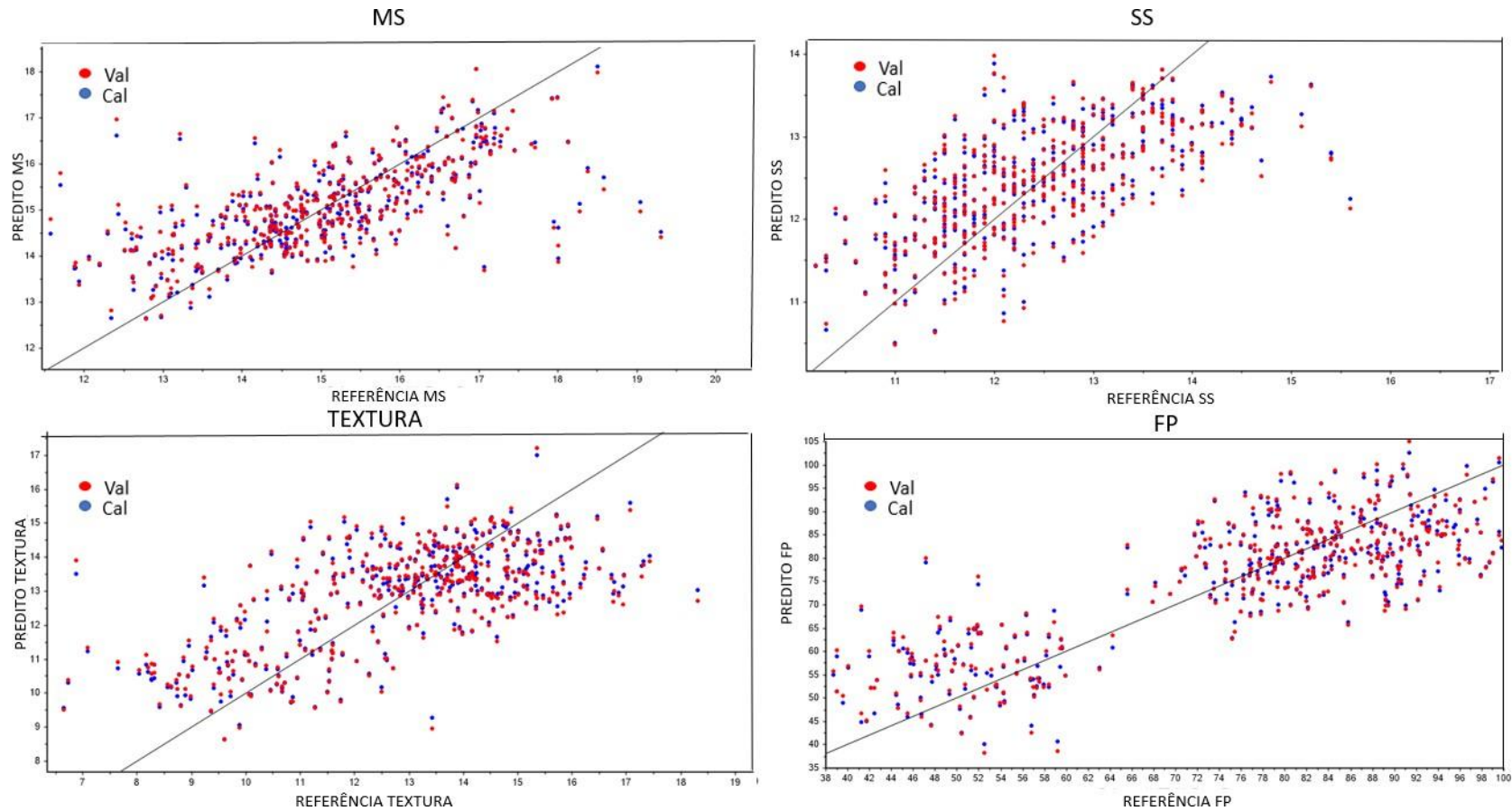




Tabela 6 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Royal Gala.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	9,5-16,1 (12,59)	600	7	12	0,34	0,77	0,79	6,27
MS (%)	9,68-22,08 (14,36)	600	7	17	0,47	1,07	1,12	7,66
FP (N)	27,69- 98,74 (66,22)	593	7	16	0,33	12,84	13,10	19,78
Textura (N)	6,07-17,95 (11,28)	562	4	10	0,14	2,85	2,92	25,89

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup> Número de amostras analisadas. <sup>3</sup> Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup> Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 11 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) na cultivar Royal Gala. A linha contínua preta representa a bissetriz.

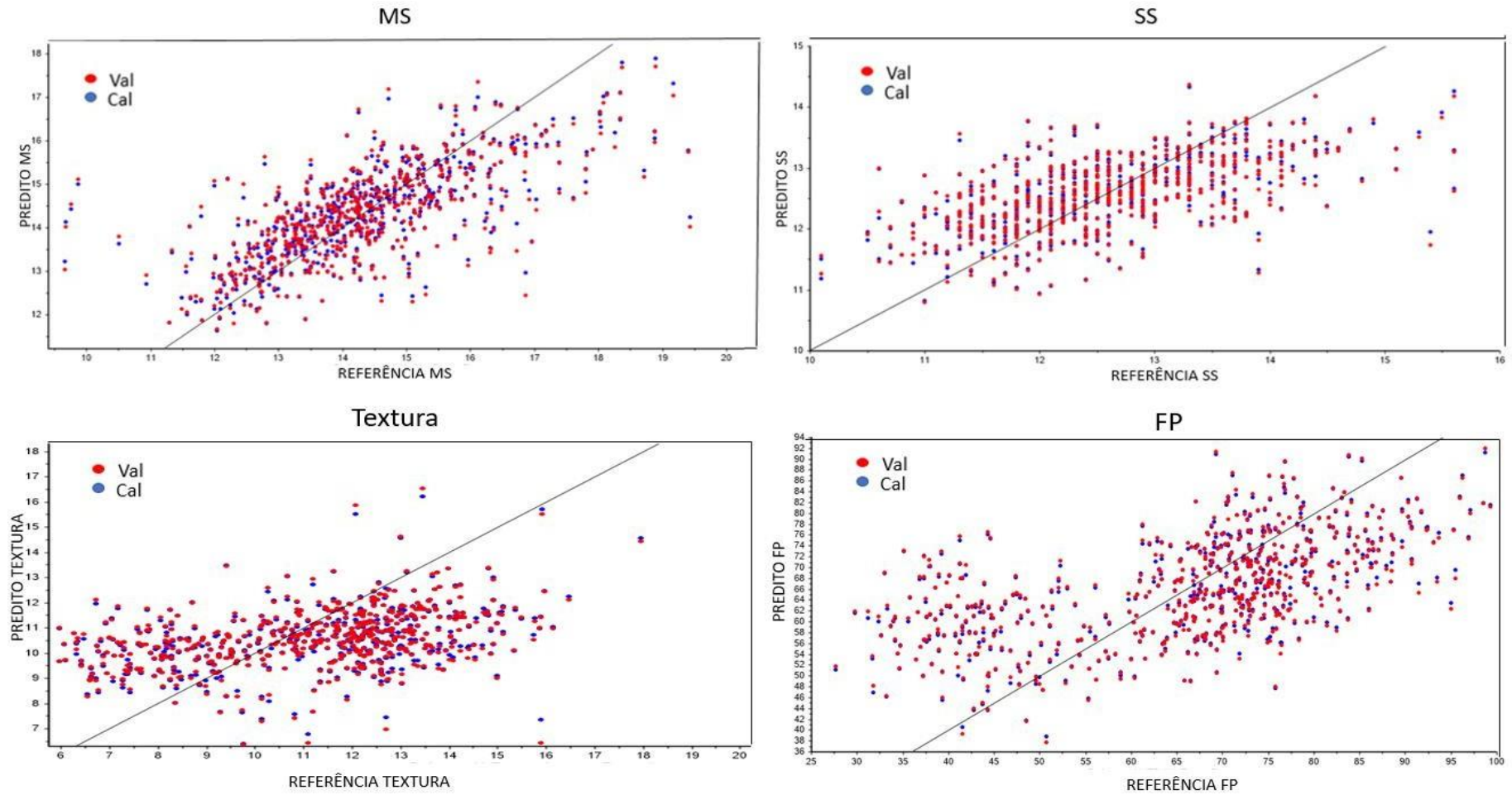
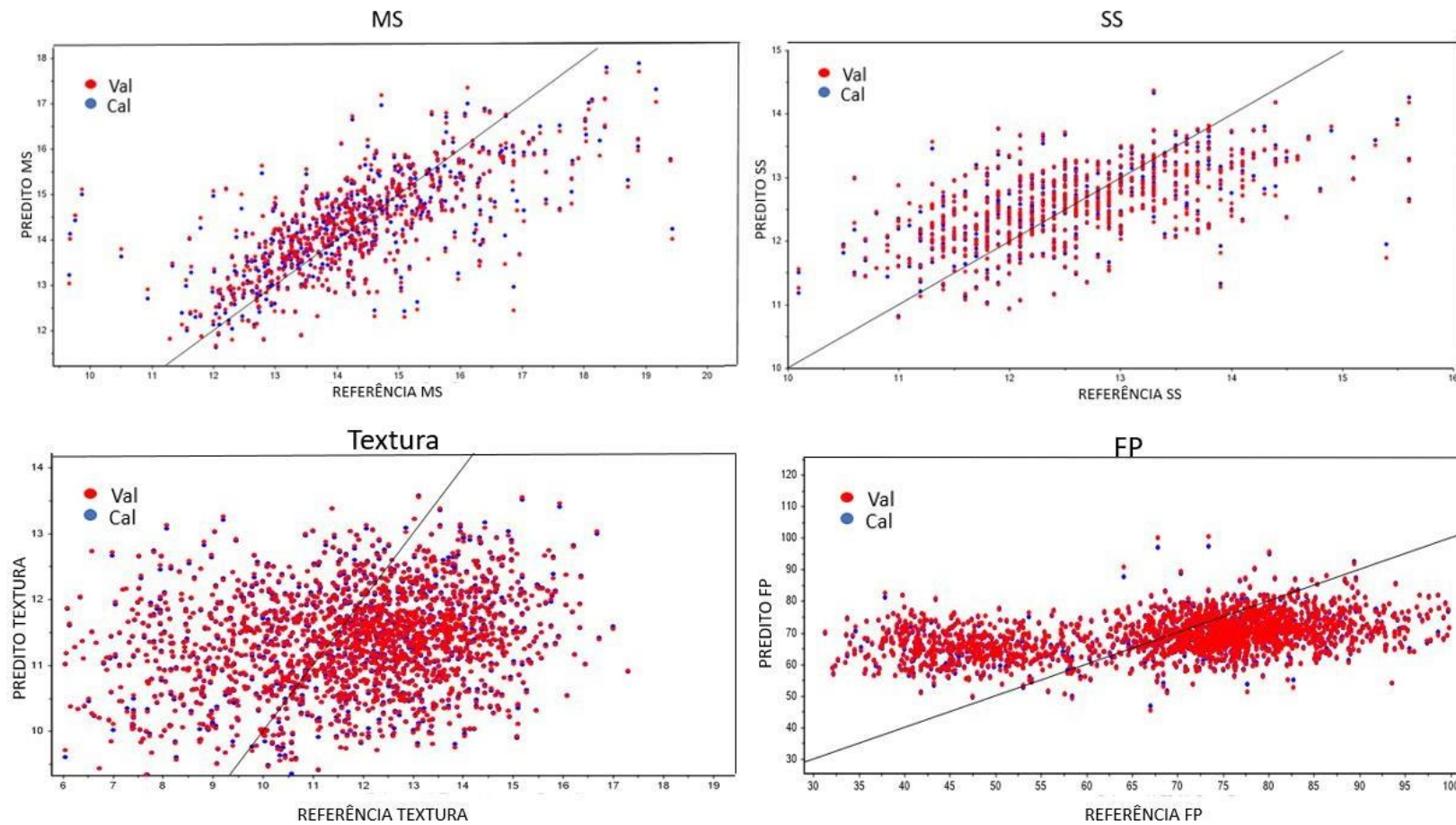


Tabela 7 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Imperial Gala.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	9,0-16,7 (12,30)	1.990	7	90	0,40	0,81	0,82	6,67
MS (%)	8,95-19,70 (13,97)	1.990	7	57	0,27	1,02	1,03	7,37
FP (N)	26,8- 99,84 (69,32)	1.990	7	36	0,17	13,67	13,78	19,88
Textura (N)	6,08-17,52 (11,85)	1.990	4	42	0,09	2,64	2,66	22,44

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup> Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup> Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 12- Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Imperial Gala. A linha preta contínua representa a bissetriz.



O desenvolvimento de modelos de calibração multivariado, por cultivar e local de produção apresentou modelos preditivos adequados para os atributos de qualidade SS, MS e firmeza de polpa (Tabela 8, 9, 10 e 11), apresentando valores de RMSECVr inferior ou igual a 10%, tornando assim a aplicação prática desses modelos viável. Embora, o modelo desenvolvido para determinar textura apresentou menor capacidade preditiva quando comparado aos demais atributos avaliados, os valores de RMSECVr ficaram próximos de 10%, com valores de 11,45%, 12,55%, 11,53% e 10,87% (Tabelas 8, 9, 10 e 11), mesmo assim, considerado alto para uso analítico.

Os modelos desenvolvidos nesta última fase (Tabelas 8, 9, 10 e 11), apresentaram os melhores valores de coeficientes de determinação  $R^2$  entre 0,37 e 0,78, para os atributos MS e SS, respectivamente e valores baixos para RMSECVr entre 4,07% e 10,06% para os atributos MS, SS e firmeza de polpa. Com estes resultados, podemos observar que quando os dados são organizados de acordo com a cultivar e o local de produção dos frutos, aumenta a precisão dos modelos de previsão do espectrômetro Vis-NIR. Segundo Argenta et al. (2015b), as características físico-químicas de maçãs Gala são afetadas pela combinação dos fatores cultivar e ambiente. As regiões produtoras de maçãs, apresentam uma heterogeneidade dos elementos climáticos, que influenciam tanto a produtividade como a qualidade dos frutos (AMARANTE et al., 2012; FIORAVANÇO et al., 2010).

Nas figuras 13, 14, 15 e 16 estão apresentando valores preditos *versus* os valores de referência para o conjunto de dados do modelo PLS, pré-tratados por SNV. Observa-se a dispersão das amostras, segundo os atributos de qualidades avaliados (firmeza de polpa, SS, MS e textura). De acordo com a quimiometria, esta dispersão randômica ocorre, pois, dentro de uma mesma classe pode ocorrer diferença de absorção na região de infravermelho próximo (NIR) (METROHM NIRSYSTEMS, 2013).

Tabela 8 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Maxi Gala. Vacaria/RS.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	9,8-13,7 (11,91)	200	6	0	0,48	0,49	0,53	4,45
MS (%)	11,18-19,05 (15,07)	200	7	10	0,78	0,58	0,66	4,38
FP (N)	64,23- 99,61 (88,67)	191	6	7	0,33	5,57	6,13	6,91
Textura (N)	6,88-18,31 (13,89)	200	3	10	0,06	1,51	1,59	11,45

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup>Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 13 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Maxi Gala-Vacaria/RS. A linha contínua preta representa a bissetriz.

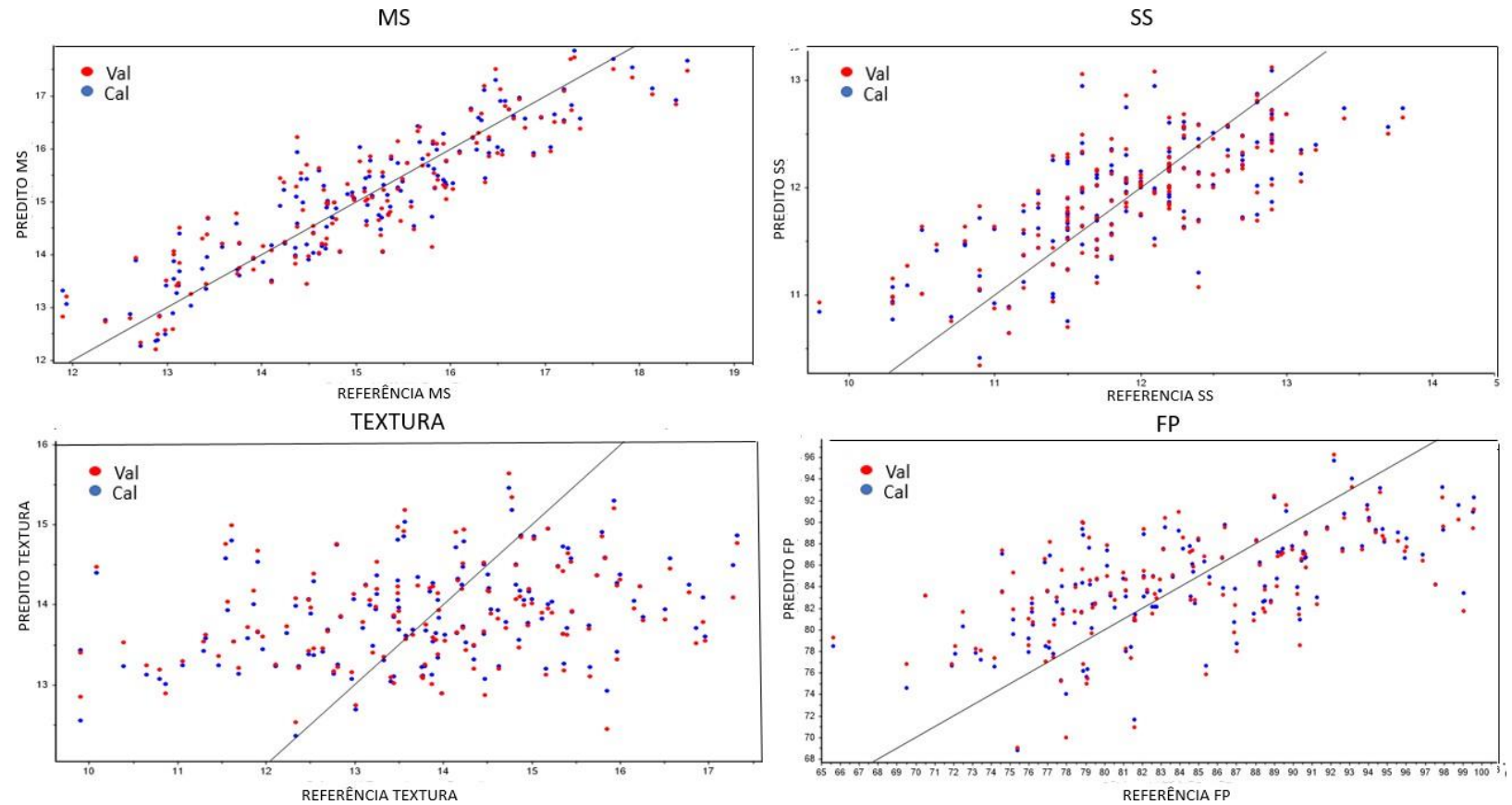


Tabela 9 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Imperial Gala. Fraiburgo/ SC.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	10,6-14,9 (12,53)	190	7	7	0,65	0,46	0,51	4,07
MS (%)	11,04-18,68 (14,76)	190	7	7	0,45	0,78	0,88	5,96
FP (N)	40,25- 95,52 (76,55)	200	2	0	0,25	6,05	7,06	9,22
Textura (N)	8,15-17,52 (12,83)	200	1	7	0,18	1,41	1,61	12,55

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup>Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.



Figura 14 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Imperial Gala- Fraiburgo/SC. A linha contínua preta representa a bissetriz.

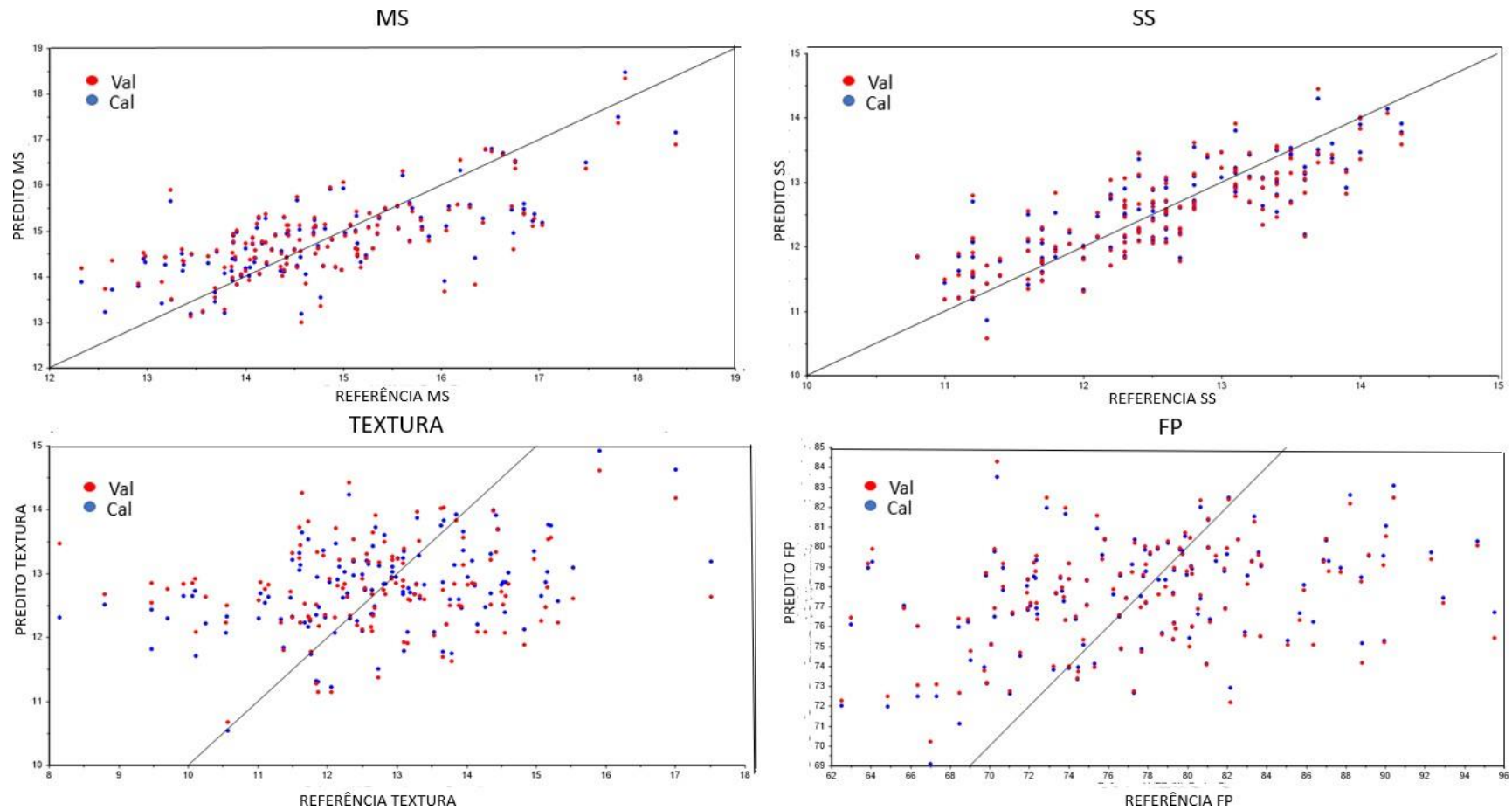


Tabela 10 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Royal Gala. São Joaquim/SC.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	10,5-15,1 (12,86)	200	7	7	0,49	0,51	0,57	4,43
MS (%)	11,56-17,38 (14,17)	200	7	0	0,66	0,55	0,64	4,52
FP (N)	53,48- 82,15 (68,14)	200	2	0	0,21	4,55	5,21	7,65
Textura (N)	7,95-14,12 (11,62)	200	1	7	0,14	1,07	1,34	11,53

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup>Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 15 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Royal Gala- São Joaquim/SC. A linha contínua preta representa a bissetriz.

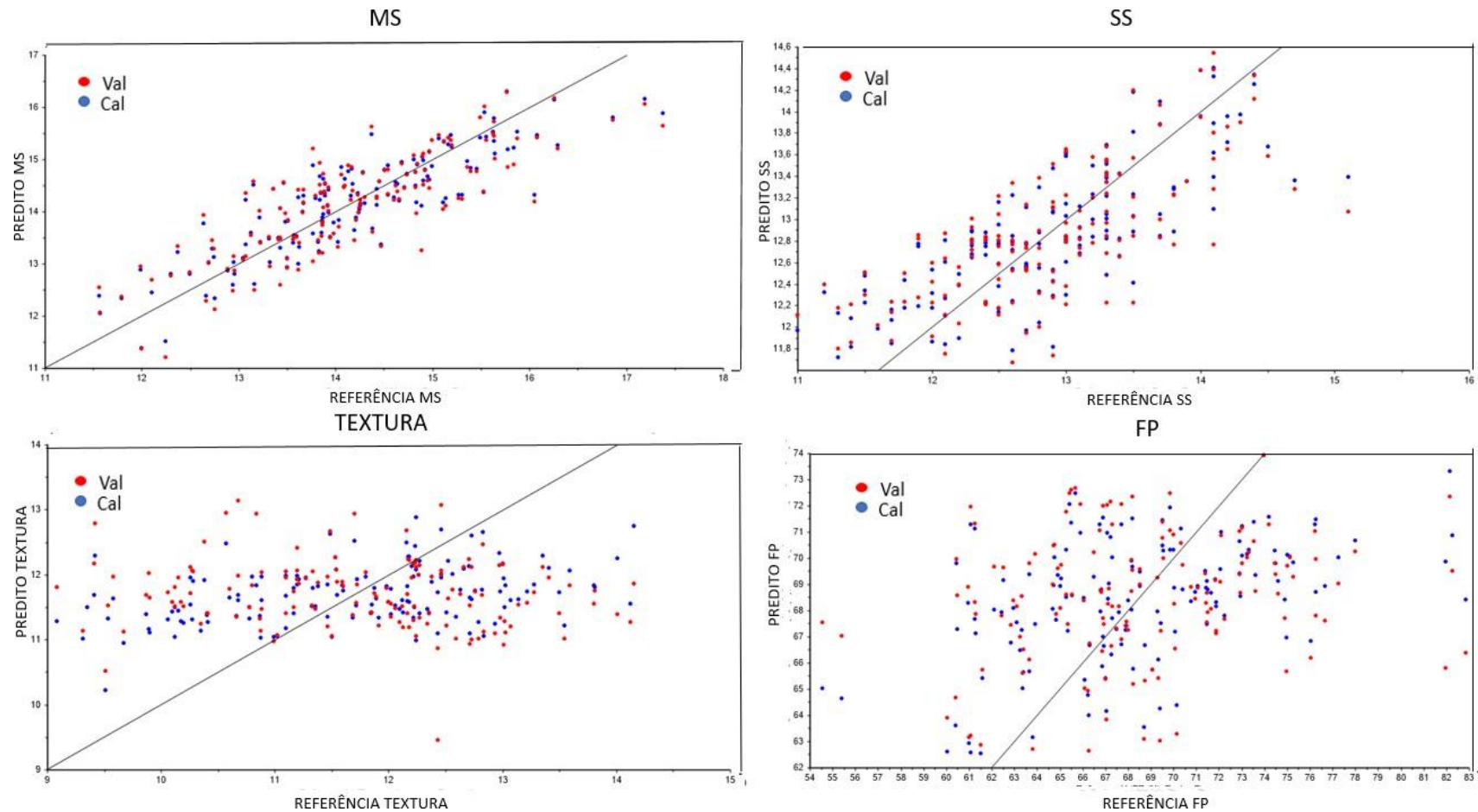
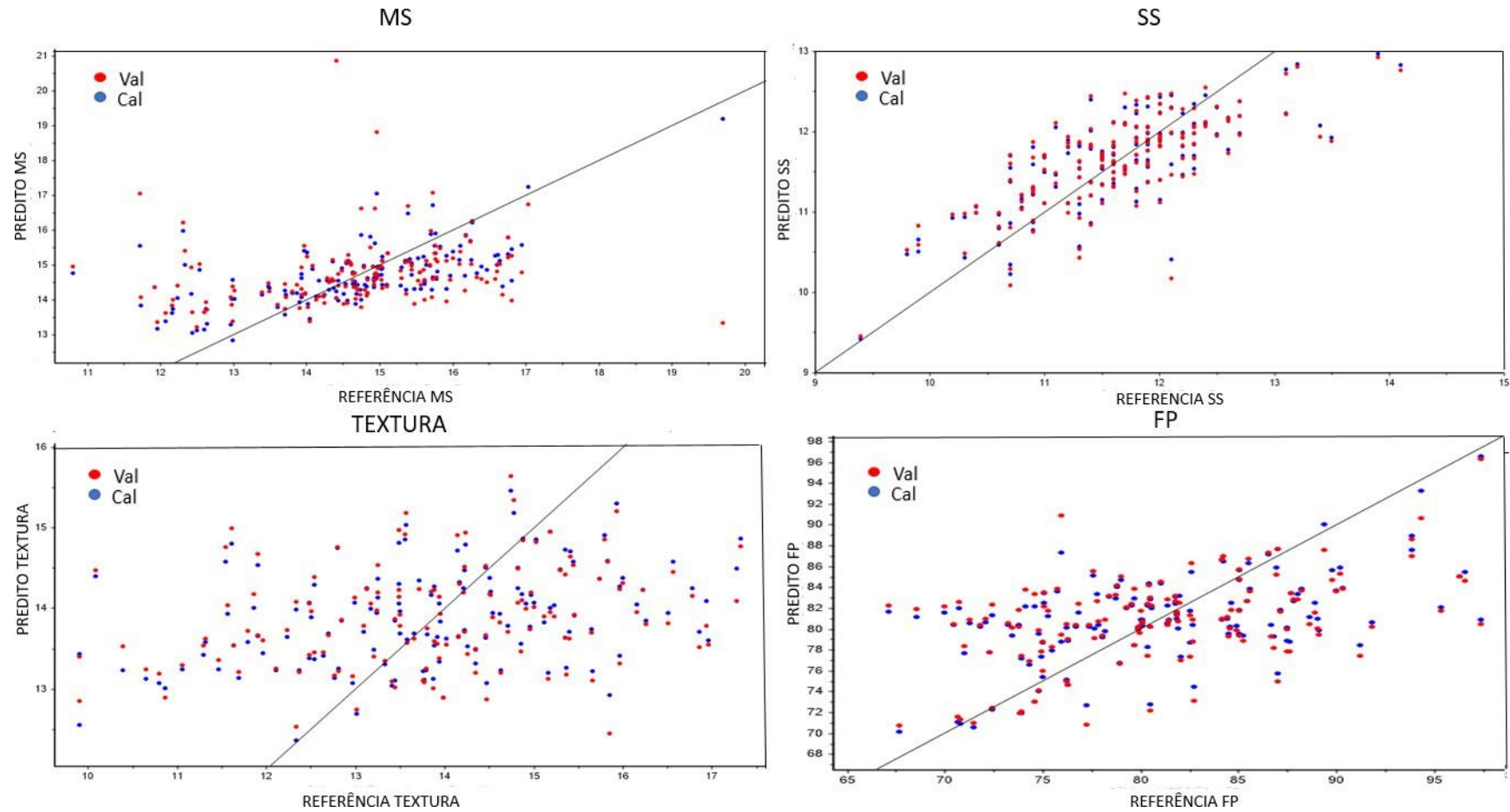


Tabela 11 - Intervalo de valores e médias, número de observações, número de variáveis latentes, coeficiente de determinação, erro quadrático médio da calibração, erro quadrático médio de validação cruzada, erro quadrático médio de validação cruzada relativo dos atributos sólidos solúveis, matéria seca, firmeza de polpa e textura, de maçãs da cultivar Galaxy. Vacaria/RS.

Parâmetros	Faixa (Valor Médio)	N <sup>1</sup>	VL <sup>2</sup>	Outliers	R- Square	RMSEC <sup>3</sup>	RMSECV <sup>4</sup>	RMSECVr(%) <sup>5</sup>
SS (°Brix)	9,4-14,1 (11,63)	200	5	7	0,51	0,49	0,53	4,56
MS (%)	10,81-19,70 (14,71)	200	4	7	0,37	1,07	1,48	10,06
FP (N)	47,62- 96,60 (80,82)	193	7	0	0,24	6,03	6,52	8,07
Textura (N)	9,01-16,72 (12,79)	200	1	4	0,23	1,20	1,39	10,87

<sup>1</sup>Faixa dos valores obtidos pela análise de referência e valores médios de cada parâmetros de qualidade. <sup>2</sup>Número de amostras analisadas. <sup>3</sup>Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>4</sup>Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>5</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>6</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de cada parâmetro, multiplicado por 100. \* Outliers sempre menor que 5% do total das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 16 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos pelos modelos de calibração multivariada utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos) da cultivar Galaxy- Vacaria/ RS. A linha contínua preta representa a bissetriz.



#### 4.2 EXPERIMENTO 2 - AVALIAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO VIS-NIR PORTÁTIL COMO FERRAMENTA PREDITIVA NA DETERMINAÇÃO DE DISTÚRPIO FISIOLÓGICO EM PÓS-COLHEITA.

Os distúrbios fisiológicos escaldadura e escurecimento da polpa apresentaram baixa incidência, 0,3 e 0,24%, respectivamente, não sendo viável o desenvolvimento de modelos de previsão para estes distúrbios.

Em relação ao *bitter pit*, um total de 38 frutos foram sintomáticos (incidência de 1,1%). Embora tenha ocorrido uma baixa incidência, foi possível o desenvolvimento de modelos de previsão do distúrbio, sendo excluídos os locais de produção que não apresentaram ao menos um fruto com presença do distúrbio. Um conjunto de dados final de 2.266 maçãs (38 frutas com *bitter pit* e 2.228 frutas sem lesões visíveis) foram utilizados para construção de modelo para prever precocemente o *bitter pit* em maçãs de cultivares do grupo 'Gala'. A modelagem foi realizada com frutos apresentando severidade de *bitter pit* entre 1 e 27 lesões por fruto (Tabela 12).

Utilizando as duas faixas espectrais (entre 315 e 1131 nm e 954 e 1350 nm), obtiveram-se modelos preditivos com valores similares (Tabela 12). Os dados espectrais NIR fornecem informações sobre as combinações das ligações moleculares. A banda de absorção da água (ligação do Grupo O-H) predomina os espectros NIR. Em maçãs com *bitter pit* há uma menor reflectância de radiação nos comprimentos de onda específicos da água. Isto decorre da desidratação dos tecidos pela destruição da parede celular, ocasionando a diminuição na reflectância destas áreas (WOOLLEY, 1971; LOTZ, 2005; NICOLAI et al. 2005).

Não foi possível obter modelos de predição de *bitter pit* satisfatório, pois o valor encontrado do RMSECVr (Tabela 12) foi elevado ( $\geq 10\%$ ), 19,68% e 19,44%, para as faixas espectrais 315 e 1131 nm e 954 e 1350 nm, respectivamente, indicando baixa capacidade de predição do modelo para o distúrbio fisiológico.

Todos os modelos gerados apresentaram baixo coeficiente de determinação ( $R^2 0,01$ ) (Tabela 12). Isto pode ser explicado possivelmente pela diferença entre as diferentes cultivares utilizadas no presente trabalho, bem como pelo efeito local de produção. Como poucos frutos eram sintomáticos foram utilizados todos os frutos, independentemente da cultivar e local de produção para a construção do modelo de

previsão. Frutos de cada cultivar apresentam características distintas, por exemplo, a espessura da casca. Quanto maior a espessura, menor a penetração da radiação e, conseqüentemente, reduz as informações geradas sobre a composição físicas e químicas da polpa (SILVA, 2019a). Além disto, outro fator que pode ter influenciado no valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi a pequena quantidade de frutos sintomáticos (38) em relação à quantidade total de frutos analisados (2.266 frutos).

A figura 17 apresenta o valor predito *versus* o valor de referência da incidência e severidade de *bitter pit* em maçãs das cultivares do grupo Gala para o conjunto de predição do modelo PLS, pré-tratados com SNV. Observa-se a que as amostras estão concentradas ao longo de toda extensão do eixo y, são as amostras que não apresentaram sintomas visíveis, porém, os valores preditos que estão acima de 0,1%, o espectrômetro NIR detecta que estes frutos possivelmente apresentam *bitter pit*, porém, não manifestaram sintomas externamente. Segundo Ferguson e Watkins (1989), os sintomas de *bitter pit* iniciam na polpa da maçã, com pequenas lesões de coloração escura e ao decorrer estas áreas se tornam desidratadas e visíveis como pequenas depressões na epiderme.

Tabela 12 - Análise de regressão parcial de mínimo quadrado (PLS) em diferentes comprimentos de onda espectral para prever o desenvolvimento de *Bitter pit* em maçãs das cultivares do grupo Gala.

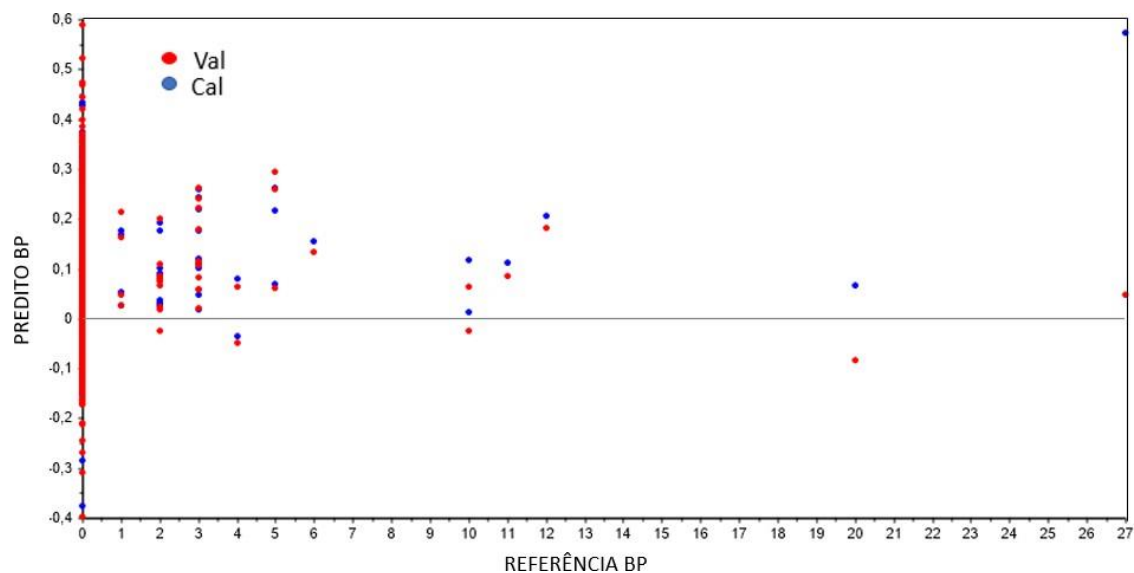
Distúrbio Fisiológico	Valor Médio <sup>1</sup>	NL <sup>2</sup>	NF <sup>3</sup>	N <sup>4</sup>	VL <sup>5</sup>	R <sup>2</sup>	RMSEC <sup>6</sup>	RMSECV <sup>7</sup>	RMSECVr <sup>8</sup> (%)	Faixas Espectrais (nm)
<i>Bitter Pit</i>	4,68	178	38	2.266	1	0,01	0,90	0,92	19,66	315-1131
<i>Bitter Pit</i>	4,68	178	38	2.266	1	0,01	0,90	0,92	19,44	950-1200

<sup>1</sup> Valor médio, é calculado pela razão entre o NL e o valor de NF. <sup>2</sup> Número de Lesões <sup>3</sup> Número de amostras sintomáticas <sup>4</sup> Número de amostras analisadas. <sup>5</sup> Número de fatores ou variáveis latentes. <sup>6</sup> Erro Quadrático médio da Calibração. <sup>7</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada. <sup>8</sup> Erro quadrático médio da validação cruzada relativo, é calculado pela razão entre o RMSECV e o valor médio de *Bitter pit*, multiplicado por 100. \* R<sup>2</sup> Coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.



Figura 17 - Valores obtidos pelos métodos de referência *versus* valores previstos para modelos de previsão de incidência e severidade de *Bitter pit* em maçãs das cultivares do grupo Gala, utilizando a técnica de regressão por PLS, nas etapas de calibração (círculos azuis) e validação (círculos vermelhos).



## 5. CONCLUSÃO

O espectrômetro Vis-NIR portátil proporcionou modelos de calibração multivariado satisfatórios para a determinação dos parâmetros MS e SS em maçãs das cultivares 'Maxi Gala', 'Royal Gala', 'Imperial Gala' e 'Galaxy'.

Considerando o conjunto de dados utilizados, o desenvolvimento de modelos de calibração, por cultivar e local de produção, se sobressaiu em relação às finalidades propostas, uma vez que apresentou modelos de previsão com melhor precisão para a determinação dos parâmetros MS, SS e firmeza de polpa (RMSECVr entre 4,07 e 10,06% ).

Em relação a avaliação do distúrbio fisiológico, pode-se concluir que os modelos de calibração desenvolvidos para detectar precocemente *bitter pit* não apresentaram bom desempenho preditivo (RMSECVr superior a 10% ).

O espectrômetro Vis-NIR é uma ferramenta promissora para análises de parâmetros de qualidade em maçãs do grupo Gala, proporcionando rapidez, praticidade, redução de custo e auxiliando no controle de qualidade.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Utilizando dados espectrais e de referência dos diferentes ambientes de produção e cultivares, resultou em modelos de calibração satisfatórios para predição dos parâmetros SS e MS. Nesse caso, recomenda-se a utilização prática destes modelos de previsão pelas agroindústrias, pois permite a utilização do equipamento para a avaliação destes parâmetros de forma abrangente.

Os modelos de calibração desenvolvidos de forma específica, considerando a cultivar e o local de produção dos frutos usados no estudo, obtiveram melhores resultados para prever os parâmetros MS, SS e firmeza de polpa. Estes modelos preditivos são recomendados para serem utilizados no campo pelos produtores, por ter maior precisão nas informações dos dados gerados.

É necessário mais estudo, na utilização do espectrômetro Vis-NIR portátil, para prever distúrbios fisiológicos em cultivares do grupo Gala.

## REFERÊNCIAS

- ABPM. Associação Brasileira de produtores de maçãs. **Maçã brasileira no anuário da Horti & Fruti 2022**. Disponível em: < <https://www.abpm.org.br/maca-e-tudo-de-bom/maca-brasileira-no-anuario-de-horti-fruti-2022> />. Acesso em: 10 mar. 2022.
- ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. **Rede Metrológica**. p. 136, 2009.
- AMARANTE, C.V.T. do et al. Identificação pré-colheita do risco de ocorrência de “*bitter pit*” em maçãs „Gala” por meio de infiltração com magnésio e análise dos teores de cálcio e nitrogênio nos frutos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 1, p. 27-34, 2010.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. **Official methods of analysis**. ed. 16, p. 1141, 2016.
- ARAYA, M. D. M. C. et al. Verificación del contenido de materia seca como indicador de cosecha para aguacate (*Persea americana*) cultivar hass en zona intermedia de producción de los santos, costa rica. **Agronomía Costarricense**, v.38, p. 207-214, 2014.
- ARGENTA, L. C. et al. Diagnóstico da qualidade de maçãs no mercado varejista brasileiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, p. 48-63, 2015a.
- ARGENTA, L. C. et al. Comparação de maçã de cultivares mutantes de Gala e de Fuji quanto à maturação e qualidade na colheita e após a armazenagem. Caçador, SC. Anais **Encontro Nacional sobre Fruticultura de Clima Temperado**. v. 1, p. 24-28. 2015b.
- BARROS NETO, B. et al. 25 anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v.29, p.1401, 2006.
- BETINELLI, K. S. et al. Estádio de maturação para colheita de maçãs ‘SCS 426 Venice’. **Revista Agropecuária Catarinense**, v.30, n.2, p.57-62, 2017.
- BRACKMANN, A. et al. Manutenção da qualidade pós-colheita de maçãs ‘Royal Gala’ e ‘Galaxy’ sob armazenamento em atmosfera controlada. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.9, p. 2478-2484, 2008.
- BRERETON, R. G. Chemometrics: applications of mathematics and statistics to laboratory systems. **Ellis Horwood Limited**. p. 307. 1990.
- BRO, R. Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemist. Anais. **Chimica Acta**, v.500, p. 185, 2003.

BROWN, S. D. et al. *Comprehensive Chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*. Elsevier, Broomfield. p. 2896, 2009.

BUENO, M. P. et al. Análise da comercialização da cadeia produtiva da maçã brasileira: produção, importação e exportação no período 2015 a 2019. **Brazilian Journal of Development**. v.7, n.4, p. 34061-34078, 2021.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**, New York, p. 834. 2001.

CAMILO, A. P.; DENARDI, F. Cultivares: Descrição e comportamento no sul do Brasil. In: **A cultura da macieira**. Florianópolis, p. 743, 2006.

CEITIL, L. O. **Process Analytical Technology in Active Pharmaceutical Ingredients Production**. 2007. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2007.

CIURCZAK, E. **Near-infrared Spectroscopy, Modern Instrumental Analysis**. v. 47, p. 157–170, 2006.

CHAU, F. T. et al. *Chemometrics From Basics to wavelet transform*. **John Wiley & Sons, Inc., Publication**, New Jersey, EUA. v.164, p. 333, 2004.

CÓRDOVA, K.R.V. **Desidratação osmótica e secagem convectiva de maçã Fuji comercial e industrial**. 2006. 148 f. Dissertação (Mestrado) – Curso Tecnologia em Produção de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2006.

CORRÊA, T. R. et al. Qualidade de maçãs ‘Fuji’ armazenadas em atmosfera controlada e influência do clima na degenerescência da polpa. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.45, n.6, p.531-538, 2010.

COSTA, J. D. S. de et al. Maturação de mangas ‘Palmer’ e ‘Tommy Atkins’ avaliadas por espectroscopia baseada no índice DA. **Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha**, v. 20, n. 1, p. 3-8, 2019.

DENNY, A.; BUTTRISS, J. *Plant foods and health: focus on plant bioactives*. **British Nutrition Foundation**, Synthesis Report n. 4, p. 64, 2005.

DERAL. Departamento de economia Rural. **Prognóstico 2020**. Disponível em: <[http://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-01/fruticultura\\_2020.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-01/fruticultura_2020.pdf)>. Acesso em: 15 fev. 2021.

EPAGRI. **Manual da cultura da macieira**. Florianópolis. p.562, 2002.

EPAGRI. **A cultura da macieira**. Florianópolis. p.743, 2006.

FACHINELLO, J. C. et al. Situação e perspectivas da fruticultura de clima temperado no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.33, n.1, p.109-120, 2011.

FAN, S. et al. Effect of spectrum measurement position variation on the robustness of NIR spectroscopy models for soluble solids content of apple. **Biosystems Engineering**, v.143, p.9-19, 2016.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <[www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize](http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize)>. Acesso em: 30. Dez. 2020.

FELIX, J. C. et al. Predição de fósforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 51, n. 9, p. 1405- 1416, 2016.

FERGUSON, I.B; WATKINS, C.B. *Bitter pit* in apple fruit. **Horticultural Reviews**, New York, v.11, p.289-355, 1989.

FERREIRA, P. Yes, nós temos maçãs. **Agronegócio**, Rio de Janeiro. p. 43-47 2018.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria conceito métodos e aplicações, **Unicamp**, Campinas. p. 493, 2015.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. v.22, p. 725-731, 1999.

FIORAVANÇO, J. C. et al. **Cultura da macieira no Rio Grande do Sul: análise situacional e descrição varietal**. Bento Gonçalves, RS: Embrapa uva e vinho. ed.21, v. 2, p.10-60, 2010. (Comunicado Técnico, 124).

FIORAVANÇO, J. C; LAZZAROTTO, J. J. A cultura da macieira no brasil: reflexões sobre produção, mercado e fatores determinantes da competitividade futura. **Informações Econômicas**. v. 42, n. 4, 2012.

FIORAVANÇO, J. C. et al. **Avaliação da cultivar de macieira Mishima em Vacaria, RS**. Bento Gonçalves, RS: EMBRAPA uva e vinho. p. 8, 2012.

FORATO, L. A. et al. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos, São Paulo: EMBRAPA Instrumentação. ed.1, p. 7-16, 2010.

FORINA, M. et al. Multivariate Calibration. **J. Chromatogr.** p. 61-93, 2007.

FOSS. Boas práticas de calibração de instrumentos NIR com modelos globais. **Fossanalytics**. p. 19, 2018.

FREIRE, V. A. et al. **Análises quimiométricas entre cachaças envelhecidas e não envelhecidas, utilizando técnicas espectroanalíticas**. RQI, 4<sup>o</sup> trimestre. p. 21-26, 2014.

FRONZA, D.; HAMANN, J. J. **Implantação de Pomares**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria. p.126, 2014.

GARCIA, W. s. A. Estudo do mercado e perfil do consumidor do fruto da pitaya vermelha, no município de Tomé açu/PA. **Scientific review**. v. 4, n. 2, p. 418-436, 2020.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochim. Acta B*. v.58, p. 767, 2003.

GENÚ, P. J. C.; PINTO, A. C. Q. **A cultura da mangueira**. Brasília, DF: EMBRAPA informação tecnológica. p. 452, 2002.

GIOVANELLI, G. et al. NIR spectroscopy for the optimization of postharvest apple management. **Postharvest Biology and Technology**, v. 87, p. 13-20, 2014.

GIRARDI, C. L. et al. **Conservação da qualidade: pós-colheita de maçã**. Bento Gonçalves, RS: EMBRAPA uva e vinho. p. 2-11, 2015. (EMBRAPA, Circular Técnico. 114).

GIRARDI, C. L. et al. **Manejo pós-colheita e rastreabilidade na produção integrada de maçãs**. Bento Gonçalves, RS: EMBRAPA uva e vinho. p. 2-7, 2002. (EMBRAPA, Circular Técnico, 31).

GOLIC, M. et al. Espectro infravermelho próximo de comprimento de onda curta de sacarose, glicose e frutose com relação á concentração de açúcares e temperatura. **Espectroscopia Aplicada**. n. 57, p.139-147, 2003.

GWANPUA, S. G. et al. Kinetic modeling of firmness breakdown in 'Braeburn' apples stored under different controlled atmosphere conditions. **Postharvest Biology and Technology**. v. 67, p. 68-74, 2012.

HENDGES, M. V. et al. Qualidade de maçãs 'Royal Gala' submetidas ao dano mecânico por impacto e aplicação de 1-metilciclopropeno em dois sistemas comerciais de armazenamento. **Revista brasileira de Fruticultura**. v. 33, n. 1, p. 032-039, 2011.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**. v.500, n.1-2, p.365-377, 2003.

IBRAF. Instituto Brasileiro de Frutas. **Estrutura da produção brasileira**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2022

IGLESIAS, I. et al. Innovación varietal en manzano. **Revista Fruticultura**. v.1, p.13-30, 2009.

INMETRO. **Calibração: Divisão de metrologia Óptica**. 2021. Disponível em: <<http://inmetro.gov.br/laboratorios/servicos/calibDiopt.asp>>. Acesso em: 07 nov. 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 567-587 2008. 1ª Edição Digital. Disponível em:

<[https://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial\\_2008.pdf](https://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf)>. Acesso em: 15 fev. 2021.

IUCHI, V. L. Botânica e fisiologia. In: Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão. **A cultura da macieira**. Florianópolis, p. 59-104, 2006.

KAUR, H. et al. Comparison of hand-held near infrared spectrophotometers for fruit dry matter assessment. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, n.25, p.267-277, 2017.

KRETZSCHMAR, A. A., RUFATO, L. Maçãs: O que você ainda não sabe sobre a atividade. **Revista Campo & Negócios**. 2020 <<https://revistacampoenegocios.com.br/macac-o-que-voce-ainda-nao-sabe-sobre-a-atividade/>> Acesso em: 09 fev. 2021.

KVISTSCHAL, M. V. et al. Características das cultivares brasileiras de maçã. **Revista Campo & Negócio Hortifrúti**, 2015. Disponível em: <[https://revistacampoenegocios.com.br/caracteristicasdascultivaresbrasileirasdemaca/#:~:text=A%20Gala%20produz%20frutas%20crochantes,doce%20\(sem%20acidez%20alguma\)>](https://revistacampoenegocios.com.br/caracteristicasdascultivaresbrasileirasdemaca/#:~:text=A%20Gala%20produz%20frutas%20crochantes,doce%20(sem%20acidez%20alguma)>)>. Acesso em: 09 dez. 2021.

LARKIN, P. Infraed and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. **Elsevier**, United States. p. 239, 2011.

LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**. v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.

LOTZ, E. Control of physiological post-harvest disorder. In: Integrated Management of Post Harvest. **Agricultural Research Council-Infruitec**, Stellenbosch, South African, p. 43-49, 1996.

MAGRIN, F. P. et al. Índices de maturação para o ponto ideal de colheita de maçãs 'SCS425 Luiza'. **Revista Agropecuária Catarinense**.v.30, n.3, p.55-60, 2017.

MARQUES, E. J. N. et al. 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.

MARQUES, E. J. N. **Desenvolvimento de métodos analíticos não destrutivos para avaliação da qualidade de frutas utilizando espectroscopia e imagem hiperespectral na região do infravermelho próximo**. 2017. 165 f. Tese (Doutorado) – Curso de pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

MARQUES, E. J. N.; FREITAS, S. T. performance of new low-cost handheld nir spectrometers for nondestructive analysis of umbu (*Spondias tuberosa* arruda) quality. **Food Chemistry**. v.323, p. 05-08, 2020.



MELO, A. B. F.; VASCONCELOS, M. A. **Química dos alimentos**. Recife: UFRPE, 2011. 78p. Disponível em: < [http://pronatec.ifpr.edu.br/wp-content/uploads/2013/06/Quimica\\_de\\_Alimentos.pdf](http://pronatec.ifpr.edu.br/wp-content/uploads/2013/06/Quimica_de_Alimentos.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2021.

METROHM NIRSYSTEMS. **NIR Spectroscopy: A guide to near – infrared spectroscopy analysis of industrial manufacturing processes**. Switzerland. P. 46, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa 5/2006**. 2006. Disponível em: < <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPort alMapa&chave=805793610>>. Acesso em: 20 jan. 2022.

MODOLON, T. A. et al. Qualidade pós-colheita de frutos de tomateiro submetido a preparados em altas diluições. **Horticultura Brasileira**, v.30, n.1, p.58-63, 2012.

MOGOLLÓN, M. R. et al. NIR spectral models for early detection of bitter pit in asymptomatic ‘Fuji’ apples. **Scientia Horticulturae**, v.280, p. 8, 2021.

MOSQUERA, D. J. C. et al. Características físico-químicas de maçã ‘Gala’ em função da posição na planta. **Congrega Urcamp**, vol. 15, n. 5, p. 844-853, 2018.

MUÑIZ, G. I. B. et al. Fundamentos da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal. **Revista Ciência Florestal**. v. 22, n. 4, p. 865-875, 2012.

NICOLAI, B. A. et al. Non-destructive measurement of bitter pit in apple fruit using NIR hyperspectral imaging. **Postharvest Biology and Technology**. v. 40. p. 1–6, 2006.

NICOLAI, B. A. et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest Biology and Technology**, v.46, p. 99-118, 2007.

NTURAMBIRW, J. F. et al. Non-destructive measurement of internal quality of apple fruit by a contactless NIR spectrometer with genetic algorithm model optimization. **Scientific African review**. v. 3, n. 00051, p.3-10, 2019.

OLIVEIRA, R. A.; SILVA, A. P. William Herschel, os raios invisíveis e as primeiras ideias sobre radiação infravermelha. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 4, p. 4603, 2014.

OSBORNE, B.G. et al. Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverages analysis. **Longman Scientific & Technical**. p. 227, 1993.

PALMER, J.W. Apples and kiwifruit, can we learn from each other? **Acta Horticulturae**, Rotorua, v.753, p.359-368, 2007.

- PALMER, J.W. et al. Fruit dry matter concentration: a new quality metric for apples. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v.90, n.15, p.2586-2594, 2010.
- PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 14, p.198-219, 2003.
- PEREIRA, L. B. et al. Evolução da Produção de Maçã em Santa Catarina: Novas Estratégias em Busca de Maior Competitividade. **Ensaio FEE**, Porto Alegre, RS, v. 31, n.1, p. 209-234, 2010.
- PETRI, J. L. et al. **Estado atual da cultura da macieira**. Disponível em maçã; 2018. Disponível em:  
<<https://www.todafruta.com.br/wpcontent/uploads/2018/03/MA%C3%87%C3%83.pdf>  
> Acesso em 09 mar. 2021.
- PETRI, J. L. et al. Avança na cultura da macieira no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 048-056, 2011.
- PIMENTEL, M. F. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**. v.19, p. 268, 1996.
- PUTTI, G. L. et al. Temperaturas efetivas para a dormência da macieira (*Malus domestica Borkh*). **Revista Brasileira de Fruticultura**. V. 25, n. 2, p. 210-212, 2003.
- PISSARD, A. et al. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near infrared spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.93, p.238– 244, 2012.
- QUING, Z. et al. Wavelength selection for predicting physicochemical properties of apple fruit based on near-infrared spectroscopy. **Journal of Food Quality**. v. 30, p. 511–526, 2007.
- RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.
- REICH, G. Near-infrared spectroscopy and imaging: basic principles and pharmaceutical applications. **Advanced drug delivery reviews**, v. 57, n. 8, p. 1109-1143, 2005.
- RIBEIRO, M. C. S.; VISCOVINI, R. C. Método de calibração simples de um espectrômetro de UV-vis de baixo custo. **JETI**. v.1, n.4, p.8, 2018.
- SAEYS, M. et al. Multivariate calibration of spectroscopic sensors for postharvest quality evaluation: a review. **Postharvest biology and technology**. v. 158, 2019. Disponível

em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925521419301255?via%3Dihub> > Acesso em 09 mar. 2021.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Unesp, São Paulo, p. 223, 1996.

SANTANA, F. B. et al. Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: um tutorial, parte V. **Química Nova**. v.43, n. 3, p. 371-381, 2020.

SANTOS, G. A. et al. Sistema por infravermelho próximo (NIR) para análises de nitrogênio foliar. **Revista Bioscience**. v. 28, p. 83 -90, 2012.

SANTOS, M. L. et al. Estudo físico-químico de maçã desidratada em secador convectivo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v. 8, n. 1, p. 30-37, 2013.

SANTOS, J. P. N. **Otimização das condições de armazenamento sob atmosfera controlada de mangas ‘Palmer’ destinadas à exportação**. 2018. 165 f. Tese (Doutorado) – Curso em pós-graduação em Produção Vegetal, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2018.

SARANWONG, S. et al. 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.

SENHOR, R. F. et al. Fatores de pré e pós-colheita que afetam os frutos e hortaliças em pós-colheita. **Revista Verde**. v.4, n.3, p, 13-21, 2009.

SIGRIST, J. M. M. **Tecnologia pós-colheita para a comercialização de Manga in natura**. Manga- produção integrada, industrialização e comercialização. Viçosa: UFV. p. 604, 2004.

SILVA, M. L. N. **Recomendação de espectrômetros NIR portáteis para monitoramento da qualidade de mangas ‘Keitt’ produzidas no submédio do vale do São Francisco**. 2019. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe, Petrolina, 2019a.

SILVA, I. D. A fruticultura e sua importância econômica, social e alimentar. In: **Simpósio nacional de tecnologia em agronegócio (SINTAGRO)**, São Paulo. v.11, p.3-10, 2019b.

SILVA, D. A. et al. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Revista Floresta e Ambiente**. v. 21, n. 4, p. 561 – 568, 2014.

SILVEIRA, F. N. et al. Relação entre ocorrência de podridão carpelar e características morfológicas de frutos em clones de macieira “Gala” e “Fuji” sobre

diferentes porta-enxertos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n.1, p.075-085, 2013.

SKOOG, D. A. et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 8ª Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo. p. 1026, 2006.

SOLOMONS, T. W. G. et al. **Organic Chemistry**. New York. ed. 11, p. 1255, 2013.

SONG, M. W. et al., Water quality of a tributary of the Pearl River, the Beijiang, Southern China: implications from multivariate statistical analyses. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.172, p. 589-603, 2011.

SUBEDI, P. P. et al. Prediction of mango eating quality at harvest using short-wave near infrared spectrometry. **Postharvest Biology and Technology**, 43, 326–334, 2007.

TEH, L. S. et al. Location, year, and tree age impact NIR-based postharvest prediction of dry matter concentration for 58 apple accessions. **Postharvest Biology and Technology**. v.166, n.111125, p. 8, 2020.

THOMAS. E. V. A primer on multivariate calibration. **Anal. Chem.** v. 66, p.795, 1994.

TREVISAN, R. et al. Atributos de qualidade considerados pelo consumidor de PELOTAS/RS, na compra de pêssego *in natura*. **Revista Brasileira Agrociência**. v. 12, v. 3, p. 371-374, 2006.

VONCINA, E. et al. Chemometric characterisation of the quality of ground water from different wells in Slovenia. **Acta Cimica Slovenica**, v.54, p. 119-125, 2007.

WALSH, K. B. et al., Visible-NIR ‘point’ spectroscopy in postharvest fruit and vegetable assessment: The science behind three decades of commercial use. **Postharvest Biology and Technology**. v.168, p. 1-16, 2020.

WEBER, A. et al. Atmosfera controlada para o armazenamento de maçã ‘Maxi Gala’. **Revista Ciência Agrônoma**, v.44, n.2, p. 294-301, 2013.

WELTER, J. F. **Sistemas de condução e pré-formação de mudas de macieira**. 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-graduação em Produção Vegetal, Universidade Estadual de Santa Catarina, Lages, 2019.

WOOLLEY, J.T. Reflectance and transmittance of light by leaves. **Plant Physiol.** v.47, p.656–662, 1971.

XING-JUN, L. et al. Comparison of anthocyanin accumulation and morpho-anatomical features in apple skin during color formation at two habitats. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 99, p. 41-53, 2004.

YAMAMOTO, E. L. M. et al. Função do cálcio na degradação da parede celular vegetal de frutos. **Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável**. v.6, n.2, p. 49, 2011.

ZANELLA, V. **Maçãs Gala**. 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/2794001/macass-gala>>. Acesso em: 07 nov. 2021.

