



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ANA CAROLINA PINTO DE ALMEIDA**

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO COMO  
FERRAMENTA PARA CARACTERIZAÇÃO FENOTÍPICA DO MATERIAL  
GENÉTICO DO CAJUEIRO**

**FORTALEZA**

**2020**

ANA CAROLINA PINTO DE ALMEIDA

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO COMO  
FERRAMENTA PARA CARACTERIZAÇÃO FENOTÍPICA DO MATERIAL GENÉTICO  
DO CAJUEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva.

Coorientador: Dr. Ebenézer de Oliveira Silva.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A444u Almeida, Ana Carolina Pinto de.  
Utilização da espectroscopia no infravermelho próximo como ferramenta para caracterização fenotípica do material genético do cajueiro / Ana Carolina Pinto de Almeida. – 2020.  
47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Alimentos, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Profa. Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva.  
Coorientação: Prof. Dr. Ebenézer de Oliveira Silva.

1. Qualidade. 2. Método analítico não destrutivo. 3. Análise multivariada. I. Título.

CDD 664

---

ANA CAROLINA PINTO DE ALMEIDA

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO COMO  
FERRAMENTA PARA CARACTERIZAÇÃO FENOTÍPICA DO MATERIAL GENÉTICO  
DO CAJUEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Engenharia de Alimentos do  
Departamento de Engenharia de Alimentos da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Alimentos.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Larissa Moraes Ribeiro da Silva (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Ebenézer de Oliveira Silva (Coorientador)  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

---

Profa. Dra. Lucicléia Barros de Vasconcelos Torres  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

MSc. Jorgiane da Silva Severino Lima  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Antonio e Silvanha.

A minha irmã, Ana Cristina.

## AGRADECIMENTOS

Demorei um pouco para aqui descrever minha gratidão, pois acredito que se fui capaz de escrever todas as palavras que este trabalho contém, não devo meu reconhecimento apenas as pessoas que estiveram comigo ao longo destes meses de escrita ou dos cinco anos de graduação. Afirmo, portanto, que se este trabalho aqui existe, devo a todos que participaram e participam da minha vida, seja em uma formação acadêmica ou pessoal e acho justo e digno dedicar a eles cada esforço que aqui empenhei para que um dia pudesse ter em mãos um diploma e o mais em que Deus, em seus sonhos, me reserva.

Por isso, desde já, minha primeira gratidão é a Deus, pois Ele é o meu sustento e sopro da minha existência aqui na terra. Foi através de Deus que conquistei tudo que hoje possuo, seja na minha família, na minha vida, nas oportunidades que tive, Ele foi sempre o mediador e sei que Ele junto a Maria, jamais irão me desamparar. Por isso ponho neles a confiança e a certeza de que tenho um futuro brilhante a me esperar, e que posso sempre me esforçar para ser um pouco do sucesso que Deus enxerga em mim.

Por seguinte, lanço minha gratidão a minha família, em especial ao meu pai Antônio, minha mãe Silvanha e minha irmã Ana Cristina, por quem a minha maneira amo-os muito. Aos meus pais, agradeço pelos valores e experiências que me ensinaram, por me mostrarem o valor do esforço, do trabalho duro e do estudo, por se fazerem de escada para que pudesse ter sempre o melhor e me dedicar ao principal sem preocupações, sei que isso custou muitas dores e até mesmo noites sem dormir e madrugadas com muito trabalho, obrigada por serem e me oferecerem o suporte para poder alcançar grandes voos. A minha irmã, palavras seriam pouco para mensurar todo o grato sentimento que tenho, portanto deixo um espaço especial para você. Obrigada as minhas tias, Elita, Helena, Palma, Conceição e Silvany, que foram para mim exemplo de experiência e apoio, aos meus primos e avôs, a quem denoto meu avô José, a quem Deus já levou, mas que foi um grande amigo nas minhas brincadeiras.

Obrigada a todos os professores, diretores e coordenadores, em todas as instituições que passei, Mundo do Saber, Espaço pedagógico da Criança, Topo Gigio, Espaço Vida e Master, que ao longo da minha caminhada como estudante se dedicaram a apostar suas fichas, em crer no futuro de seus alunos, ensinando com cuidado e carinho. Poderia aqui elencar os muitos educadores, tanto de disciplinas escolares, como da vida que muito me ensinaram e marcaram meus passos como acadêmica. É também por causa de vocês que posso dar forma e expressar os meus sonhos.

Sou imensamente grata as minhas amigas Júlia e Sarah que sempre foram gentis e sinceras comigo me apoiando e acreditando em meus projetos, me dando suporte em meios as minhas crises e incertezas, sempre torcendo para que eu pudesse ser muito mais do que eu possa imaginar. Obrigada por crescerem junto comigo, por me incentivarem a ser sempre alguém melhor, pelas risadas e “papos-cabeça”, compreendendo minhas imaturidades, lentidão e emoções, me aceitando como sou.

Deixo também meu agradecimento a D. Mávila (mãe da Júlia), uma amiga-mãe, que ganhei e que nos tempos difíceis onde eu não sabia lidar com minhas emoções, foi meu suporte de conselhos. Nesta mesma linha, minha gratífica aos meus amigos da Igreja, representado nas pessoas Iara, Luca, Rafaela, André, Davi B. entre tantos outros (que não vou citar porque é muita gente ♥), que me demonstraram a sua amizade, escuta e compreensão.

Obrigada a Universidade Federal do Ceará, aos professores que me possibilitaram ter experiências profissionais maravilhosas tanto em sala de aula como no laboratório, deixando, também, meu obrigada a todos os técnicos, em especial ao Augusto e a Rejane.

Obrigada a todos os meus colegas e parceiros do Centro Acadêmico XVI de Outubro, pois foi onde me descobri como profissional, me desenvolvi, me aprimorei como pessoa e fiz amigos que levarei no meu coração, a quem os represento nas pessoas do Carlos Natyell, Luciliano, Ivna, Izabel, Willame que por muitas vezes toparam encarar as dificuldades das cadeiras comigo me proporcionando bons e divertidos momentos.

Obrigada a Professora Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva, que além de ser uma professora e pessoa maravilhosa e dedicada, me acolheu primeiro como sua aluna, depois como sua monitora na disciplina Processamento de Produtos de Origem Vegetal e, por fim, aceitou me orientar ao longo dessa jornada final da graduação.

Meu muito obrigada ao Dr. Ebenézer de Oliveira Silva, por me orientar ao longo desses últimos dois anos no Laboratório de Pós-Colheita da Embrapa Agroindústria Tropical, bem como meus agradecimentos a toda a equipe do Laboratório de Pós-Colheita: a Márcia Régia Siqueira, por todos os ensinamentos e paciência, e a Laiza Ribeiro, pela parceria.

Agradeço a Embrapa e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa Científico e Tecnológico - CNPq por todo o apoio ao longo dos anos de pesquisa. E a Profa. Dra. Lucicléia e a Jorgiane Lima, por aceitarem contribuir com o meu trabalho e por somarem ao meu desenvolvimento acadêmico.

Por fim, desejo a cada um o seu devido lugar de brilho, sucesso e grata e feliz satisfação no céu estrelado da vida. A todos que me acompanharam e me acompanham, meu muito obrigada!!!

## AGRADECIMENTO ESPECIAL

Oi Ana Cristina,

Sabe, nunca é fácil dizer adeus a quem a gente ama. A ficha demora um pouco a cair, mesmo que a nossa rotina mude um tanto assim muito..., Mas esse texto não é para falar sobre saudade, mas sim sobre como eu sou grata a Deus pela sua vida, e pela sua existência na minha vida, mesmo com os nossos seis anos de diferença e mesmo que pareça que o tempo tenha sido tão pouco. Eu não sei se conseguiria escrever todos os momentos especiais que eu me lembro sobre nós ou até mesmo apenas sobre você, mas sei e digo com orgulho, que, se sou o que sou hoje e devo muito a você, tanto na minha formação acadêmica como pessoal, infelizmente não vou poder olhar minhas fotos de formatura e ver você nelas, mas sei que cada pedaço dessa conquista tem o seu sorriso e a sua doação gratuita nela.

Nesse momento, passa pela minha cabeça muitas lembranças e peculiaridades que mesmo nas suas limitações eram tão únicas e tão suas, eram tão nossas. Poderíamos não ser o tipo de irmã mais nova e mais velha que sei lá, vão ao shopping juntas e ficam uma enchendo o saco da outra, mas com toda a certeza éramos parceiras, você para me ensinar sobre a vida e eu para te fazer rir, parando bem para pensar, éramos amigas a nossa maneira. Você sempre sentiu mais a minha falta e agora me deixa sentindo a sua. Você era a minha razão de fortaleza quando eu não conseguia suportar minhas crises, você era a razão para sempre voltar a casa e olha só você foi a primeira a sair.

E imaginar que o símbolo que mais gostava era o coração... simplesmente porque você era toda coração, um grande coração que não criava distinção com ninguém, era puro amor para todos os lugares onde você passava, isso era algo certo, cultivadora de amor e exemplo de amor.

De todo modo, tem muita coisa no meu coração e na minha mente que eu não sei transformar em palavras, mas que estarão sempre aqui dentro na minha gaveta de arquivos que tem apenas um nome com sua devida descrição: Ana Cristina, a minha irmã. Só queria te dizer e dedicar com muito amor todas as minhas conquistas de vida (as de hoje e de amanhã também), EEIII, VOU ME FORMAR!!!!

Obrigada por me ensinar a ser alguém melhor, por ser a pessoa que me ensinou sobre a vida e sobre gostar de ver sorrisos nos rostos das pessoas, obrigada por sempre rir das minhas besteiras e das minhas maluquices, por se irritar comigo como irmãs sempre fazem, por me ensinar a dádiva da paciência, por sempre ter um sorriso, por ser você tão especial, obrigado porque com você eu pude ver um anjo de verdade na terra. Eu te amo!

Nada é suficientemente bom. Então vamos fazer o que é certo, dedicar o melhor de nossos esforços para atingir o inatingível, desenvolver ao máximo os dons que Deus nos concedeu, e nunca parar de aprender.

Ludwig Van Beethoven.

## RESUMO

O caju é uma fruta nativa que tem sua origem em regiões litorâneas tanto na região Norte como Nordeste do País, é formado pela amêndoa, o fruto verdadeiro, e o pedúnculo, o pseudofruto. O cajueiro possui seu desenvolvimento em climas tropicais de estação seca e bem definida e cada vez mais adquire uma relevância no cenário socioeconômico nordestino, na qual identifica-se diferentes genótipos, muitos provenientes do programa de melhoramento genético do cajueiro, cujo estudos visam o aumento da produção com qualidade além da expansão do cultivo. Na cultura do cultivo do cajueiro a castanha é produto que detém maior valor comercial, todavia, associada ao programa de melhoramento genético, o pedúnculo vem se destacando como base para o desenvolvimento de muitos produtos como sucos, sorvetes, doces, licores, mel, pratos salgados, refrigerantes, vinhos, aguardentes, entre outros. De modo que o fruto para o processamento precisa atender requisitos de qualidade, cujo processo analítico, para o produtor é em sua maioria desfavorável, uma vez que demanda tempo além do alto custo, fazendo-se necessário ferramentas que auxiliem a fenotipagem do caju agilizando a seleção de frutas e aperfeiçoando o controle de qualidade. Nesse contexto, tornam-se importantes as análises laboratoriais sobre esse fruto, entre as quais se pode destacar o sistema de análise por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), que possui um grande potencial para substituir metodologias convencionais de análise laboratorial, garantindo qualidade e especificidade, não havendo a necessidade de preparação das amostras, com economia de tempo e reagentes, além de ser uma técnica não destrutiva e não invasiva com aplicação quase universal. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma ferramenta rápida, precisa e de baixo custo para a caracterização fenotípica do material genético do cajueiro através de um modelo de calibração multivariada com base em NIRs para quantificar as variáveis massa da castanha (g), firmeza (N), vitamina C ( $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ), conteúdo de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ), acidez (%), pH e açúcares totais (%). Para tal, as amostras colhidas foram submetidas a leitura por espectroscopia, NIR, e a análises físicas e físico-químicas que serviram como análises de referência (ARs). Com os conjuntos de dados obtidos foi possível desenvolver um modelo de calibração, cuja validação se deu por meio de validação cruzada entre os dados predictos e os dados de referência. Observou-se que os dados predictos conseguem acompanhar os pontos de registro dos dados de referência, demonstrando que o modelo desenvolvido é adequado para o processo de caracterização fenotípica do material genético do caju.

**Palavras-chave:** Qualidade. Método analítico não destrutivo. Análise multivariada.

## RESUMEN

El anacardo es una fruta nativa que tiene su origen en las regiones costeras tanto del norte como del noreste del país, está formado por la almendra, la verdadera fruta, y el pedúnculo, la pseudofruta. El anacardo tiene su desarrollo en climas tropicales de época seca y bien definida y adquiere cada vez más relevancia en el escenario socioeconómico nororiental, en el que se identifican diferentes genotipos, muchos provenientes del programa de mejoramiento genético del anacardo, cuyos estudios apuntan a incrementar la producción con calidad más allá de la expansión del cultivo. En la cultura del cultivo del anacardo, la castaña es un producto que tiene mayor valor comercial, sin embargo, asociado al programa de mejoramiento genético, el pedúnculo se ha venido destacando como base para la elaboración de muchos productos como jugos, helados, dulces, licores, miel, platos salados, refrescos, vinos, licores, entre otros. Por lo que la fruta a procesar necesita cumplir con requisitos de calidad, cuyo proceso analítico para el productor es mayoritariamente desfavorable, ya que demanda tiempo más allá del alto costo, por lo que se hacen necesarias herramientas que ayuden a la fenotipificación del anacardo, agilizando el proceso de selección de frutas y mejora del control de calidad. En este contexto, cobra importancia el análisis de laboratorio de esta fruta, entre los que podemos destacar el sistema de análisis por espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR), que tiene un gran potencial para reemplazar las metodologías convencionales de análisis de laboratorio, garantizando calidad y especificidad. , sin necesidad de preparación de muestras, ahorrando tiempo y reactivos, además de ser una técnica no destructiva y no invasiva de aplicación casi universal. Así, el objetivo de este trabajo fue desarrollar una herramienta rápida, precisa y de bajo costo para la caracterización fenotípica del material genético del anacardo a través de un modelo de calibración multivariante basado en NIRs para cuantificar las variables masa del fruto (g), firmeza (N), vitamina C ( $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ), contenido de sólidos solubles ( $^{\circ}\text{Brix}$ ), acidez (%), pH y azúcares totales (%). Para ello, las muestras recolectadas fueron sometidas a lectura por espectroscopia, NIR, y a análisis físico-químicos que sirvieron como análisis de referencia (ARs). Con los conjuntos de datos obtenidos fue posible desarrollar un modelo de calibración, cuya validación se realizó mediante validación cruzada entre los datos predictivos y los datos de referencia. Se observó que los datos predictivos pueden seguir los puntos de registro de los datos de referencia, demostrando que el modelo desarrollado es adecuado para el proceso de caracterización fenotípica del material genético del anacardo.

**Palabras-llaves:** Calidad. Método analítico no destructivo. Análisis multivariante.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Espectro eletromagnético .....	26
Figura 2	– Comprimentos de ondas.....	27
Figura 3	– Espectroscopia no infravermelho próximo .....	31
Figura 4	– Análise de Componentes Principais (PCA) das amostras discriminadas por posição .....	36
Figura 5	– Análise de Componentes Principais (PCA) das amostras discriminadas por cajueiro .....	37
Figura 6	– Espectros de NIR das amostras de caju .....	38
Figura 7	– Loadings da Componente Principal 1 (PC-1) .....	38
Figura 8	– Loadings da Componente Principal 2 (PC-2) .....	39
Figura 9	– Modelos individuais de NIR para as análises de referência (PLS) .....	41

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Participação percentual dos estados na área plantada com cajueiro no Nordeste em 2017 .....	21
Gráfico 2 – Principais destinos das exportações nordestinas de castanha de caju em 2018 .....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais características dos cajueiros dos tipos comum e anão .....	19
Tabela 2	– Produção de castanha de caju no Brasil por região e Estados do Nordeste entre .....	21
Tabela 3	– Valor de produção e área plantada com fruticultura e caju no Nordeste por estado em 2017.....	22
Tabela 4	– Maiores exportadores mundiais de castanha de caju em 2016 .....	23
Tabela 5	– Importações brasileiras de castanha de caju (em toneladas) .....	23
Tabela 6	– Comparativo da produção área, colhida e produtividade de cajueiro comum e anão no estado do Ceará entre 2012 e 2018 .....	25
Tabela 7	– Clones avaliados .....	30
Tabela 8	– Estatística descritiva do conjunto de dados referencias .....	35
Tabela 9	– Grupos funcionais PC1 e PC2 .....	40
Tabela 10	– Relação dos dados de PLS: Preditivo <i>versus</i> Referência .....	42

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
2.1	<b>Geral</b> .....	18
2.2	<b>Específico</b> .....	18
3	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	19
3.1	<b>A cultura do cajueiro</b> .....	19
3.2	<b>Melhoramento genético do cajueiro</b> .....	24
3.3	<b>Espectroscopia no infravermelho próximo</b> .....	25
3.3.1	<i>Implementação do método</i> .....	28
3.3.2	<i>Quimiometria</i> .....	28
3.3.3	<i>Análise multivariada</i> .....	29
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
4.1	<b>Matéria – prima</b> .....	30
4.2	<b>Espectroscopia (NIR)</b> .....	31
4.3	<b>Análises físicas e físico – químicas</b> .....	32
4.3.1	<i>Massa da Castanha</i> .....	32
4.3.2	<i>Firmeza</i> .....	32
4.3.3	<i>Determinação de vitamina C</i> .....	32
4.3.4	<i>Sólidos Solúveis</i> .....	33
4.3.5	<i>Acidez titulável</i> .....	33
4.3.6	<i>Potencial hidrogeniônico</i> .....	33
4.3.7	<i>Açúcares totais</i> .....	34
4.4	<i>Análise estatística</i> .....	34
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
5.1	<b>Análise Preliminar dos dados de referência</b> .....	35
5.2	<b>Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)</b> .....	40
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	44
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45

## 1 INTRODUÇÃO

O cajueiro (*Anacardium occidentale*) é uma planta nativa de clima tropical e subtropical com origem nas faixas litorâneas das regiões Norte e Nordeste do Brasil. O fruto do cajueiro é o caju, cuja estrutura é formada pela amêndoa, o fruto verdadeiro, e o pedúnculo, considerado pseudofruto (NEVES *et al.*, 2016).

A cajucultura é uma atividade que detém uma grande relevância socioeconômica no Nordeste, que se destaca por ser a região de grande produção de caju no Brasil, principalmente nos Estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte (NEVES *et al.*, 2016). A implantação dessa cultura na Região se deu por incentivos governamentais na década de 1970 (BRAINER; VIDAL, 2018), de modo que a cajucultura vem se propagando por outras regiões do País através do cajueiro-anão, cuja variedade produz precocemente (NEVES *et al.*, 2016), e quando comparado ao cajueiro comum, outra variedade da planta, proporciona ao produtor uma maior produtividade, de fácil colheita e maior uniformidade da castanha e do pedúnculo (CRISÓSTOMO *et al.*, 2002).

Dentre os principais produtores mundiais o Brasil é o que possui menor produtividade. No ano de 2011, o Brasil era o quinto maior produtor mundial de castanha de caju caindo para a décima quarta posição no ano de 2016. Um dos fatores para a queda da produtividade e baixa produção brasileira está associado ao declínio natural dos pomares, uma vez que o domínio da cultura é na maioria dos cajueirais gigantes, cuja exploração se dá de forma quase extrativista com baixa utilização de tecnologia, com plantas com arquitetura de difícil trato cultural, não propiciando o controle químico e trato de doenças, além da baixa rentabilidade, que não viabiliza investimentos.

Entretanto, em função das chuvas, nos anos de 2017 e 2018 a produção voltou a crescer (BRAINER; VIDAL, 2018). Todavia, a substituição do cajueiro antigo é importante para a revitalização da cajucultura. De modo que, para atender a expansão da área cultivada do cajueiro, é necessário um abrangente programa de melhoramento (PAIVA; CRISÓSTOMO; BARROS, 2003), cuja importância está associada ao aumento da produtividade com qualidade, além da sustentabilidade e expansão do cultivo do cajueiro, gerando informações para o desenvolvimento da cultura, na qual destaca-se a produção de clones na variedade do cajueiro-anão (NETO *et al.*, 2013).

A amêndoa ou castanha do caju é considerado um produto de grande valor comercial para exportação (FARIA *et al.*, 2018), sendo considerado o principal produto da cajucultura. O pseudofruto do caju, por sua vez, possui uma parte fibrosa com sabor ácido e

tânico reproduzindo uma sensação de secura e adstringência na boca resultante das substâncias presentes no pedúnculo (FARIA *et al.*, 2018). O consumo do pedúnculo de caju *in natura* tem se evidenciado após o cultivo dos clones de cajueiro-anão, em produtos como sucos, sorvetes, doces, licores, mel, geleias, doces em calda, pastas, cristalizados, pratos salgados, refrigerantes, vinhos e aguardentes, contudo, apesar dos avanços, o consumo ainda é pequeno, cerca de 1% da produção anual (CRISÓSTOMO *et al.*, 2002).

Denota-se que, apesar dos estudos sobre a composição química do pseudofruto do cajueiro ter se restringido a diferentes genótipos das espécies e revelado diferentes valores em função do grau de maturidade e procedência de produção, a composição química de caracteres de outras espécies ainda é desconhecida, principalmente aquelas advindas do melhoramento genético (CRISÓSTOMO *et al.*, 2002).

Desse modo, observa-se a necessidade de ferramentas que possam auxiliar na caracterização do material genético do caju e até mesmo agilizar a seleção de frutas aperfeiçoando o controle de qualidade.

Para tal, a espectroscopia no infravermelho próximo ou NIR (Near-Infrared Spectroscopy, na sigla em inglês) tornou-se um dos mais versáteis e promissores instrumentos do setor agrícola. A utilização do NIR pode ampliar a produtividade de seleção para mais de cinquenta frutas por segundo, enquanto uma pessoa bem treinada seleciona uma fruta por segundo (FREIRE, 2018).

A espectroscopia no infravermelho próximo detém em suas aplicações uma velocidade muito maior a dos métodos convencionais, sendo amplamente utilizado em setores da indústria farmacêutica, agrícola, alimentícias e petroquímicas, sendo capaz de realizar análises de forma rápida, sem destruir as amostras, eliminando a necessidade de realização de testes laboratoriais sofisticados e caros (MAZUR, 2012).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Desenvolver uma ferramenta precisa, rápida e de baixo custo utilizando-se um modelo de calibração multivariado, fundamentado em NIR, para caracterização fenotípica do material genético do caju nas variáveis massa da castanha (g), firmeza (N), vitamina C (mg .100 g<sup>-1</sup>), sólidos solúveis (°Brix), acidez (%), pH e açúcares totais (%).

### **2.2 Específicos**

- Reconhecer os padrões de qualidade das amostras;
- Validar os modelos de calibração, verificando a qualidade do método;
- Atestar a adequabilidade do modelo desenvolvido.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A cultura do cajueiro

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) pertence à família das *Anacardiaceae*. Caracterizado por melhor se adaptar ao clima tropical e subtropical é uma planta perene de ramificação baixa e porte médio cultivada, principalmente, no norte da América do Sul, com maiores dispersões nas regiões costeiras, desde o estado do Rio de Janeiro até a Amazônia (ALMEIDA; SILVEIRA; SILVA, 2019; FILHO *et al.*, 2019).

De grande variabilidade genética, o cajueiro é classificado basicamente em dois grupos, em função do porte das plantas: o cajueiro comum e o cajueiro anão. Para um cajueiro anão a altura média é de aproximadamente 4 metros e de 6 metros para diâmetro e copa, para o tipo comum esses dados chegam a mais que o dobro (SOUZA, 2016).

O cajueiro comum ou gigante é normalmente cultivado no sistema de pequenos conglomerados, onde se pratica o consórcio com outras culturas ou no sistema de plantios puros ordenados. Em ambos os sistemas, o nível tecnológico empregado é baixo, de forma que a utilização de insumos modernos, defensivos agrícolas, corretivos de solos e fertilizantes é mínima ou ausente. A capacidade produtiva do cajueiro comum é bastante variada apresentando em sua safra uma grande variabilidade de cor, formato e sabor do pedúnculo (CAVALCANTI; BARROS, 2009).

O cajueiro do tipo anão, comparado ao cajueiro comum, possui uma maior capacidade produtiva, com uma melhoria da qualidade da castanha e aproveitamento do pedúnculo, além de permitir a colheita dos pedúnculos diretamente da planta, devido seu porte baixo, como pode se observar na Tabela 1 (CAVALCANTI; BARROS, 2009).

Tabela 1 – Principais características dos cajueiros dos tipos comum e anão

<b>Características</b>	<b>Comum</b>	<b>Anão</b>
<b>Porte (m)</b>	Alto (8-15)	Baixo (<5)
<b>Tamanho da copa (m)</b>	>7	5 a 7
<b>Primeira floração</b>	2 a 5 anos	6 a 18 meses
<b>Variação no peso da castanha (g)</b>	3 a 33	3 a 13
<b>Variação no peso do pedúnculo (g)</b>	20 a 500	20 a 160
<b>Produção: castanha/planta/safra (kg)</b>	< 1 a > 100	Até 43

Fonte: CAVALCANTI; BARROS (2009).

O fruto do cajueiro, o caju, é composto pelo pedúnculo ou pseudofruto que se forma junto a castanha, o verdadeiro fruto. O pedúnculo é a parte suculenta comestível *in natura* do caju de onde pode-se obter inúmeros produtos como cajuína, suco integral, néctares, licores, aguardente, doces, compotas, entre outros além das fibras, de forma que o pedúnculo chega a corresponder a cerca de 90% do peso total do caju, os outros 10% são do fruto onde se extrai a amêndoa e o líquido da casca de castanha de caju (LCC) (FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010; LEME, 2012).

São conhecidas cerca de vinte variedades de caju, classificados segundo a cor da fruta, que dependendo da variedade pode ser amarela, vermelha ou roxa-amarelada, consistência da polpa, formato e sabor. Classificado como um fruto não climatérico, ou seja, o fruto detém seu crescimento e amadurecimento vinculado a planta mãe, de modo que após colheita ocorre o decréscimo da taxa respiratória, não havendo o aumento da produção de etileno, nem alterações no amadurecimento (FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010).

A Fundação Banco do Brasil (2010) aponta a necessidade da colheita do fruto maduro, pois a colheita feita antes desse tempo torna o fruto impróprio ao consumo, esse é um dos fatores que propiciam o baixo aproveitamento comercial do pedúnculo, de modo que se faz necessário uma operação logística entre colheita e processamento, além de uma colheita manual seletiva, uma vez que a colheita do caju no chão afeta negativamente a qualidade tanto do pedúnculo como da castanha.

De acordo com a Fundação Banco do Brasil (2010), a castanha do caju é uma importante fonte de minerais e óleos, de forma que apenas 100 g do produto é capaz de suprir as necessidades diárias de calorias de um adulto. Durante o processamento industrial da castanha, obtém-se o LCC, resultado da prensagem mecânica do tipo *expeller* e/ou química, que quando não extraído permanece junto a casca tornando-se um fator de risco ambiental. A Fundação ainda declara que a cada tonelada de castanha são gerados 210 kg de amêndoa, 125 kg de LCC e o restante, 54%, são tortas residuais utilizadas como combustível para caldeiras.

A cajucultura é uma atividade de grande relevância socioeconômica para o Nordeste do País, que responde por quase toda a produção nacional da castanha de caju, como observado na Tabela 2. O Brasil é um grande produtor e exportador da castanha do caju, destacando-se os estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, como demonstrando no Gráfico 1.

O cajueiro, de acordo com Brainer e Vidal (2018), foi implementado no Nordeste na década de 1970, através de programas governamentais que incentivam o desenvolvimento da indústria de processamento da castanha de caju, principal produto da cajucultura nordestina.

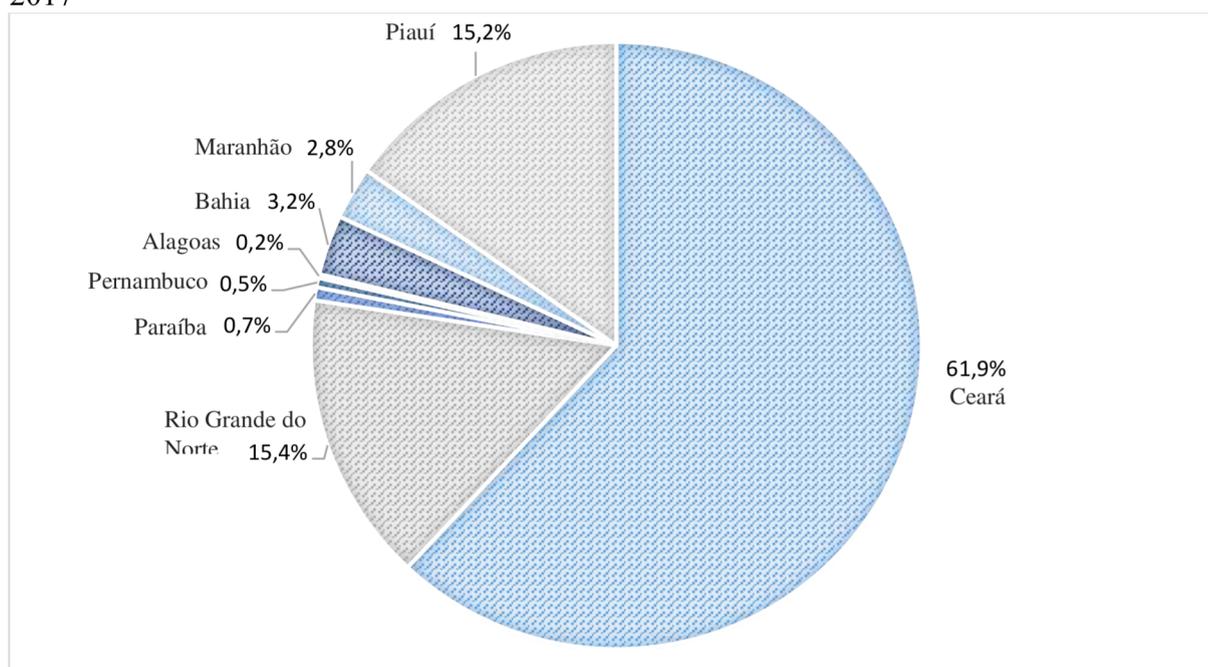
Brainer e Vidal (2018) relatam que na visão de muitos pesquisadores o pedúnculo poderia ser mais rentável para o produtor rural, contudo, a elevada perecibilidade, a falta de canais de comercialização e da agroindústria na região, para o processamento do pseudofruto, resulta em um grande desperdício, cerca de 90%. Esse desperdício, é um dos fatores que contribui para o baixo valor da produção da cajucultura no Nordeste uma vez que quase toda a receita gerada pela cultura se deve a comercialização da castanha do caju (BRAINER; VIDAL, 2018).

Tabela 2 - Produção de castanha de caju no Brasil por região e Estados do Nordeste entre 2007 e 2017 (em toneladas)

Brasil/Região/UF	Ano										Variação (%) (b/a)	
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016 (a)		2017 (b)
Norte	2.178	2.659	2.383	2.594	3.318	3.495	2.311	1.663	1.651	1.453	1.466	0,9
Nordeste	138.200	240.124	217.567	101.478	227.191	76.824	107.090	105.789	101.456	73.004	131.906	80,7
Maranhão	6.236	6.534	6.473	6.871	5.114	4.925	4.980	5.177	4.093	4.848	5.665	16,9
Piauí	23.744	56.223	42.963	14.591	45.773	8.923	12.863	12.347	12.751	11.189	17.100	52,8
Ceará	53.420	121.045	104.421	39.596	111.718	38.574	53.112	51.211	52.118	30.968	81.098	161,9
Rio Grande do Norte	40.408	42.593	48.918	26.601	54.252	18.003	28.109	27.405	22.337	18.169	20.670	13,8
Paraíba	2.901	3.238	3.152	2.231	1.897	818	1.025	991	960	897	893	-0,4
Pernambuco	4.919	5.633	5.827	5.564	6.293	3.401	2.067	2.745	3.164	2.906	2.411	-17,0
Alagoas	447	531	534	584	388	770	665	634	612	649	697	7,4
Bahia	6.125	4.327	5.279	5.440	1.756	1.410	4.269	5.279	5.421	3.378	3.372	-0,2
Centro-Oeste	297	470	555	270	276	311	278	261	256	96	93	-3,1
Brasil	140.675	243.253	220.505	104.342	230.785	80.630	109.679	107.713	103.363	74.553	133.465	79,0

Fonte: IBGE (2018).

Gráfico 1 - Participação percentual dos estados na área plantada com cajueiro no Nordeste em 2017



Fonte: IBGE (2018).

No Nordeste, em 2017, a castanha de caju foi responsável por 3,9% do valor de produção do setor de fruticultura. No Piauí e no Ceará, a castanha possui um elevado percentual no valor de produção da fruticultura, 21,1% e 19,0%, respectivamente, ocupando uma área plantada de 94,6% no Piauí e 75,4% no Ceará (TABELA 3). Para Brainer e Vidal (2018), esses dados demonstram, além da importância social da atividade para esses Estados, a grande relevância econômica. Na região, o processamento da castanha do caju é realizado por grandes empresas e mini fábricas, cuja maioria está concentrada no Ceará (BRAINER; VIDAL, 2018).

Tabela 3 - Valor da produção e área plantada com fruticultura e caju no Nordeste por estado em 2017

Estados	Valor da produção (Mil Reais)			Área (hectares)		
	Fruticultura	Castanha de caju	(%)	Fruticultura	Caju	(%)
Maranhão	142.281	10.478	7,4	28.283	14.326	50,7
Piauí	238.865	50.457	21,1	80.840	76.486	94,6
Ceará	1.496.147	284.111	19,0	413.129	311.543	75,4
Rio Grande do Norte	852.442	33.377	3,9	132.149	77.397	58,6
Paraíba	615.798	1.770	0,3	38.797	3.449	8,9
Pernambuco	2.254.689	4.688	0,2	83.626	2.749	3,3
Alagoas	466.700	1.841	0,4	48.545	947	2,0
Sergipe	435.487	-		85.452	-	
Bahia	3.654.649	11.501	0,3	693.941	16.082	2,3
Nordeste	10.157.058	398.223	3,9	1.604.762	502.979	31,3

Fonte: IBGE (2018).

O processamento do pedúnculo e a distribuição do caju são atividades que atendem exclusivamente o mercado interno, empregado principalmente na extração da polpa, que é conduzida por caminhões-tanques as fabricas, enquanto o processamento da castanha corresponde tanto o mercado interno como externo, contudo a maior parte da produção é destinada à exportação. Os maiores compradores no mercado doméstico são supermercados e indústrias de alimentos. No mercado externo, a exportação da castanha do caju é dominada pelo Vietnã e a Índia (BRAINER; VIDAL, 2018).

O Brasil, hoje, é o quinto maior exportador, de acordo com a Tabela 4, sendo o Ceará o estado que exporta o maior volume de castanha do Nordeste, cujo maiores importadores são os Estados Unidos, Países Baixos e Alemanha. No Gráfico 2 e na Tabela 5, pode-se analisar, respectivamente, os principais destinos das exportações nordestinas da castanha de caju e a conformidade das importações brasileiras da castanha de caju, de modo a observar-se que os Estados Unidos é um dos maiores importadores das exportações Nordestinas (BRAINER; VIDAL, 2018).

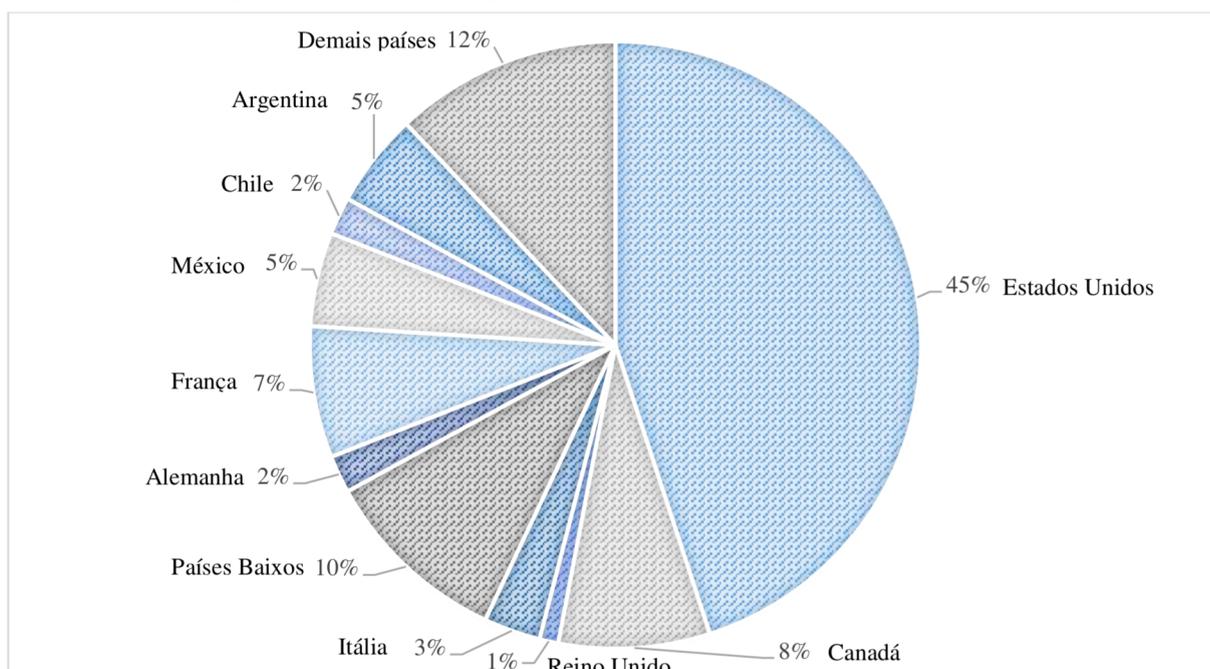
Tabela 4 - Maiores exportadores mundiais de castanha de caju em 2016

Amêndoa de castanha de caju				Castanha de caju com casca			
País	1.000 US\$	Toneladas	(%) *	País	1.000 US\$	Toneladas	(%) *
Vietnã	1.986.029	276.263	54,2	Gana	981.158	236.589	20,2
Índia	730.990	83.093	16,3	Costa do Marfim	304.191	223.509	19,1
Países Baixos	300.808	35.655	7,0	Tanzânia	333.766	217.051	18,6
Emirados Árabes Unidos	116.726	18.990	3,7	Guiné-Bissau	186.955	120.679	10,3
Brasil	129.588	15.588	3,1	Burquina Faso	103.209	90.360	7,7
Alemanha	131.855	13.754	2,7	Benin	38.079	73.092	6,3
Gana	6.265	12.735	2,5	Indonésia	100.261	58.801	5,0
Indonésia	60.915	9.762	1,9	Nigéria	46.414	36.540	3,1
Moçambique	36.881	5.968	1,2	Gâmbia	2.378	26.324	2,3
Demais países	249.694	37.564	7,4	Demais países	94.033	85.843	7,3
<b>Total</b>	<b>3.749.751</b>	<b>509.372</b>	<b>100,0</b>	<b>Total</b>	<b>2.190.444</b>	<b>1.168.788</b>	<b>100,0</b>

Fonte: FAO (2018<sup>a</sup> *apud* BRAINER; VIDAL, 2018).

Nota: (\*) Participação percentual no volume total de exportação.

Gráfico 2 - Principais destinos das exportações nordestinas de castanha de caju em 2018



Fonte: AGROSTAT (2018 *apud* BRAINER; VIDAL, 2018).

Tabela 5 - Importações brasileiras de castanha de caju (em toneladas)

Regiões	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Centro-Oeste	-	-	-	-	-	-	-	-	19	-
Nordeste	4.513	-	43.698	59.460	42.192	11.805	26.239	10.180	22.060	6.935
Norte	-	-	-	-	0	-	-	16	301	16
Sudeste	2	3	0	-	-	26	16	0	0	0
Sul	-	-	-	-	1	-	201	48	66	17
<b>BRASIL</b>	<b>4.516</b>	<b>3</b>	<b>43.699</b>	<b>59.460</b>	<b>42.193</b>	<b>11.831</b>	<b>26.455</b>	<b>10.243</b>	<b>22.447</b>	<b>6.968</b>

Fonte: AGROSTAT (2018 *apud* BRAINER; VIDAL, 2018).

### 3.2 Melhoramento Genético do cajueiro

O processo de melhoramento genético do cajueiro está relacionado a avaliação de todos os indivíduos de uma população aliado a seleção dos melhores indivíduos, de modo a selecionar a melhor expressão fenotípica da população. Atualmente, o programa de melhoramento prioriza a obtenção de genótipos com alta produtividade, maior peso, melhor qualidade da amêndoa e resistência considerável a fatores bióticos e abióticos, considerando os diversos ecossistemas (VALE, 2012).

De acordo com Neto *et al.* (2013), a expansão do cultivo do cajueiro, na década de 1960, sem o envolvimento de nenhum processo de melhoramento genético, resultou em uma desuniformidade genética, morfológica e produtiva dos pomares, afetando, por seguinte, a qualidade dos produtos dos cajueiros, como a castanha. Na década de 1970, iniciou-se pesquisas com clones do cajueiro comum, visando suprir as deficiências da expansão, contudo, os resultados da pesquisa, em caráter produtivo, foram menores do que o da planta mãe, em média 10% (BARROS; CRISÓSTOMO, 1995). Em contrapartida, um resultado muito importante dessa pesquisa, segundo Neto *et al.* (2013), foi a introdução, o melhoramento e o cultivo do cajueiro anão-precoce, favorecendo a colheita manual e o aproveitamento do pedúnculo, cujo quantidade produzida é nove vezes superior à de castanha. Esse fator propiciou a expansão mercadológica de subprodutos do pedúnculo, destacando-se o suco concentrado (NETO *et al.*, 2013).

Os procedimentos mais adotados no melhoramento genético foram a introdução de plantas, a seleção clonal e a hibridização. A condução do programa e o método escolhido estão relacionados diretamente a biologia reprodutiva da espécie, ou seja, saber se a planta se reproduz através de cruzamento ou autofecundação. Através do método de introdução é possível originar novas variedades de plantas através da seleção, contudo, esse método se restringe a manutenção de germoplasmas como fonte de novos alelos para melhor atender ao programa. Por sua vez, a seleção clonal acumular alelos favoráveis à característica de interesse em determinada população vinculado a um processo de constante e permanente renovação, sendo a seleção natural ou artificial (VALE, 2012).

O melhoramento genético do cajueiro visa principalmente o atendimento das demandas das cadeias produtivas. Em decorrência das pragas e doenças que levaram a redução da área total do cajueiro, desde de 2012, de acordo com Brainer e Vidal (2018), a área perdida da cultura veio sendo substituída por novos plantios de cajueiro anão, como pode-se observar

na tabela 6, uma vez que o cajueiro anão produz um volume de castanha equivalente ao do cajueiro comum.

Tabela 6 - Comparativo da produção, área colhida e produtividade de cajueiro comum e anão no estado do Ceará entre 2012 e 2018

Variável	Cajueiro	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018(2)
Produção (t)	Comum	22.629	30.495	33.042	32.500	15.548	44.042	32.702
	Anão	15.945	22.478	19.276	19.618	15.420	39.954	32.650
	Total	38.574	52.973	52.318	52.118	30.968	83.996	65.352
Área (ha)	Comum	329.840	330.750	325.455	283.418	280.704	257.482	195.752
	Anão	70.445	74.417	71.217	91.008	95.350	101.107	90.687
	Total	400.285	405.167	396.672	374.426	376.054	358.589	286.439
Produtividade (kg/ha)	Comum	69	92	102	115	55	171	167
	Anão	226	302	271	216	162	395	360
	Média	96	131	132	139	82	234	228

Fonte: IBGE/LSPA (Série 2012 a 2018).

A substituição do cajueiro comum é importante para a revitalização da cultura do cajueiro no Nordeste, uma vez que detêm características como alto potencial e estabilidade produtiva, propriedades agronômicas superiores aliadas ao porte, resistência a doenças e pragas, qualidades nutricionais e industriais e adaptabilidade a diferentes ambientes, apesar de não assegurar o rendimento, visto que nem todos os produtores conseguem comportar as exigências tecnológicas das variedades melhoradas (NETO *et al*, 2013).

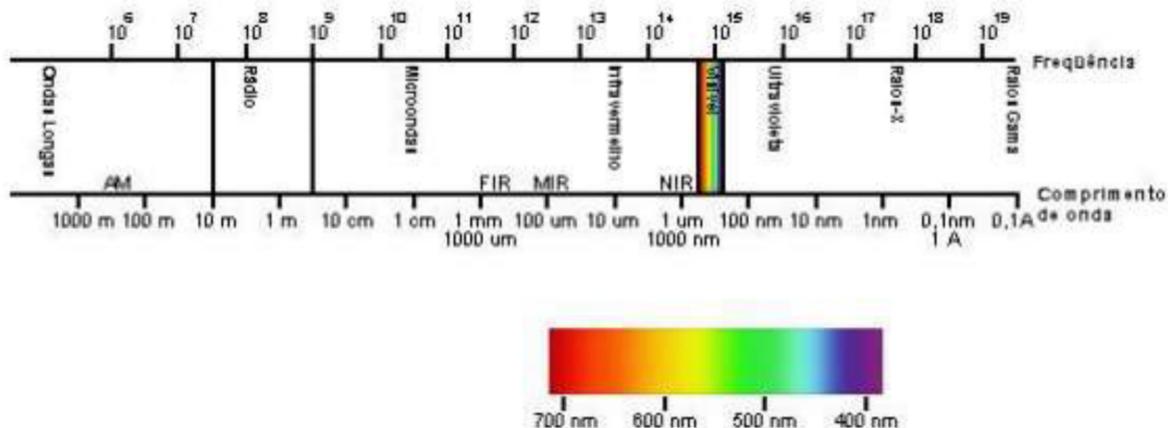
### 3.3 Espectroscopia no infravermelho próximo

Devido a sua versatilidade e vantagens analíticas, a espectroscopia de infravermelho próximo desperta grandes interesses em diversas áreas como a indústria farmacêutica, agrícola, alimentícias e petroquímicas (MAZUR, 2012). A principal aplicação desse método tem sido em escala laboratorial como substituto dos métodos analíticos convencionais (métodos de referência). Os NIRs (*Near-Infrared Spectroscopy*) são considerados uma ferramenta fundamental reconhecida pela sua potencialidade em medições qualitativas e quantitativas rápidas e não destrutivas em um processo (MAGALHÃES, 2014).

Segundo Magalhães (2014), como pode se observar na Figura 1, a faixa de comprimento de onda do infravermelho se estende desde o final da região espectral visível (700 nm ou  $14285\text{ cm}^{-1}$ ) até ao início da região espectral do Infravermelho fundamental (2500 nm ou  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), que se subdividem em três partes distintas:

- Infravermelho longo (FIR):  $4 \times 10^4$  -  $10^6$  nm
- Infravermelho médio (MIR): 2500 –  $4 \times 10^4$  nm
- Infravermelho próximo (NIR): 780 – 2500 nm

Figura 1 – Espectro eletromagnético



Fonte: MAGALHÃES, 2014.

Infravermelho próximo é o nome que se dá a região infravermelha do espectro eletromagnético mais próxima da região visível (LIMA; BAKKE, 2011). As bandas de absorção, que ocorrem na região do NIR, estão relacionadas com as alterações do momento dipolar de uma molécula quando expostas a radiação eletromagnética gerando uma frequência de luz específica, em resposta a frequências de vibração específicas que cada ligação possui, conforme descrito na Figura 2, ou seja, a maior parte das espécies químicas e bioquímicas exibem bandas únicas de absorção na região espectral do NIR que podem ser usadas tanto para propósitos qualitativos como quantitativos (MAGALHÃES, 2014).

Um das principais vantagens do uso de NIRs é a não necessidade de preparação das amostras, com economia de tempo e reagentes, além de ser uma técnica não destrutiva e não invasiva, com aplicação quase universal, uma vez que qualquer molécula que contenha em sua estrutura as ligações C-H, N-H, S-H ou O-H podem ser analisadas. Contudo, os espectros de NIR são complexos e de interpretações não diretas uma vez que as bandas de absorção geralmente estão sobrepostas e podem ser mal especificadas ou entendidas, fazendo-se necessário um pré-processamento para que as diferenças espectrais sejam sobressaídas (MAGALHÃES, 2014).

De todo modo, a utilização da metodologia de espectroscopia no infravermelho próximo requer o desenvolvimento de modelos de calibração, de modo a pleitear pessoas experientes na aplicação de ferramentas matemáticas avançadas (MAGALHÃES, 2014).

Figura 2 – Comprimentos de ondas

Comprimento de onda (nm)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comportamento
2500	4000	Alongamento da ligação S-H
2200-2460	4545-4065	Alongamento da ligação C-H
2000-2200	5000-4545	Alongamento da ligação N-H e O-H
1620-1800	6173-5556	Primeiro sobretom do alongamento da ligação C-H
1400-1600	7143-6250	Primeiro sobretom do alongamento da ligação N-H e O-H
1300-1420	7692-7042	Alongamento da ligação C-H
1100-1225	9091-8163	Segundo sobretom do alongamento da ligação C-H
1020-1060	9804-9434	Alongamento da ligação S=O
950-1100	10526-9091	Segundo sobretom do alongamento da ligação N-H e O-H
850-950	11765-10526	Terceiro sobretom do alongamento da ligação C-H
775-850	12903-11765	Terceiro sobretom do alongamento da ligação N-H
600-700	16667-14286	Alongamento da ligação C-S
450-550	22222-18182	Alongamento da ligação S-S

Fonte: MAGALHÃES, 2014.

Após construído o modelo de calibração, de modo que o erro de previsão seja mínimo, este método se torna apto para ser utilizado. O instrumento é operado por um computador através de um programa de *software*, onde se é possível ter acesso as mais recentes tecnologias de calibração, com informações e capacidade de trocas de dados, não necessitando de novas atualizações por parte dos fornecedores, sendo portanto economicamente vantajoso frente a outros métodos, pois a partir do momento que esse método está implementado no *software*, qualquer pessoa pode utilizá-lo não sendo necessário um técnico especializado, por ser de fácil utilização, além de acessível a qualquer pessoa, aliado ao fato de que cada análise demora em torno de 15 a 40 segundos (MAGALHÃES, 2014).

No entanto, as dificuldades relacionadas a utilização do NIR está relacionado com o custo inicial de aquisição do equipamento, a necessidade de sistematização dos dados e, dependendo da situação, da grande quantidade de material para se proceder a análise. De todo modo, nas mais diversas áreas, faz-se necessários desenvolver métodos rápidos, eficientes,

confiáveis e de baixo custo para realizar o controle de qualidade, melhor se adaptando a indústria 4.0 (SANTOS, G.; SANTOS, A.; KORNDÖRFER, 2012; FREIRE, 2018).

### ***3.3.1 Implementação do método***

De acordo com Magalhães (2014), assim como todo e qualquer equipamento de medida, os aparelhos de NIR também necessitam de uma calibração prévia. O desenvolvimento dos modelos quantitativos demanda um conhecimento prévio dos valores das variáveis em estudo, determinados pelas análises de referência.

Uma vez obtidos os espectros e o valores das análises de referência, determina-se por técnicas de quimiometria uma equação de regressão que correlaciona os dados, assegurando a capacidade representativa das amostras frente as variáveis em análise (MAGALHÃES, 2014).

Após desenvolver o modelo de calibração é necessário realizar a validação externa, ou seja, avaliar a capacidade preditiva do modelo desenvolvido. Para tal, um novo conjunto de amostras é analisado, quer pelo método de referência ou pelo NIR de forma que a quantidade de amostras do conjunto de validação seja um 1/3 do conjunto de calibração (MAGALHÃES, 2014).

Por seguinte, o equipamento NIR calcula, a partir do modelo de calibração, o resultado da análise, onde as respostas são avaliadas em termos de precisão. O sucesso da técnica depende das etapas de construção dos modelos de calibração e capacidade preditiva desses, segundo Magalhães (2014).

### ***3.3.2 Quimiometria***

A quimiometria denomina-se como uma disciplina que associa os estudos da matemática e da estatística permitindo o conhecimento de uma grande quantidade de informações e melhores resultados analíticos, sendo, desse modo, utilizada para filtrar informações que correlaciona uma certa propriedade de uma grande quantidade de dados. Nas análises qualitativas e quantitativas de NIR a parte relevante dos dados multivariados dos espectros é extraída sem a perda preponderante de informações descartando informações indesejadas (interferências ou ruídos) (VALDERRAMA, 2005; MAGALHÃES, 2014).

### 3.3.3 Análise multivariada

Para processos de calibração, geralmente, utiliza-se a análise univariada. Contudo, a calibração multivariada apresenta vantagens em relação a calibração univariada permitindo a análise de toda a informação obtida, reduzindo ruídos e a possibilidade de melhora do modelo através dos parâmetros obtidos. De forma que, há dois grandes grupos de métodos analíticos de caráter quantitativas e qualitativas (MAGALHÃES, 2014).

As análises quantitativas relacionam os dados óticos dos espectros com os dados das análises de referência, de modo que para a calibração aliado ao do conjunto de dados utiliza-se metodologias como análise de componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), além dos métodos de diagnóstico como a validação cruzada, que após construído o modelo consiste na redução dos erros de previsão.

Por sua vez, as análises qualitativas reconhecem padrões entre as amostras agrupando-as em classe de semelhança, no qual para melhor compreensão dos dados recorre-se ao método de PCA, que reduz o número de variáveis filtrando o ruído (MAGALHÃES, 2014).

De modo geral, um bom método, conforme Magalhães (2014) caracteriza-se por ser preciso, exato e insensível a variações externas e internas, de modo que os principais indicadores da qualidade de um método de calibração são: o número de componentes principais (PC), de modo que quanto menor for o número de PC melhor, pois significa que os primeiros componentes principais conseguem a maior parte da informação relevante, filtrando ao máximo o ruído; o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), que quanto mais próximo de um melhor a calibração e o SEP (*Standard Error of Prediction*), que indica valor do desvio médio das previsões em relação aos valores do método de referência, de forma que quanto menor for a distância mais próximos serão os valores previstos pelo NIR e do método de referência.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Matéria-prima

As frutas utilizadas neste estudo foram provenientes do Campo Experimental de Pacajus da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado na cidade de Pacajus/CE, Brasil, colhidas e processadas ao longo do segundo semestre do ano de 2018.

Para realização dessa pesquisa foram selecionados, em função da sua premissa comercial, doze clones de cajueiro anão, cada clone em três repetições, Tabela 7. De modo que, foram colhidos, no horário da manhã, dois frutos referentes a cada ponto da copa da planta: norte sul, leste, oeste e centro.

Após colhidos, os frutos foram armazenados em caixas plásticas forradas com espuma de poliestireno de 1 cm de espessura, para minimizar os choques mecânicos ao longo do trajeto de volta à cidade de Fortaleza/CE, e direcionados para o Laboratório de Pós- Colheita da Embrapa Agroindústria Tropical, onde aconteceu as leituras utilizando o Espectro de NIR e as análises físicas e físico-químicas.

Tabela 7 – Clones avaliados

<b>CLONES AVALIADOS</b>	<b>PLANTAS</b>
<b>A + C 276/1</b>	101/211/301
<b>PRO 555/2</b>	103/214/316
<b>PRO 553/2</b>	104/201/310
<b>A + A 134/1</b>	106/204/311
<b>HB 33</b>	108/210/307
<b>PRO 611/1</b>	109/209/303
<b>HI 58-92-2</b>	110/213/314
<b>PRO 740/4</b>	111/215/309
<b>PRO 106/2</b>	114/207/315
<b>CP 76</b>	115/206/317
<b>BRS 226</b>	116/218/306
<b>PRO 111/3</b>	117/203/305

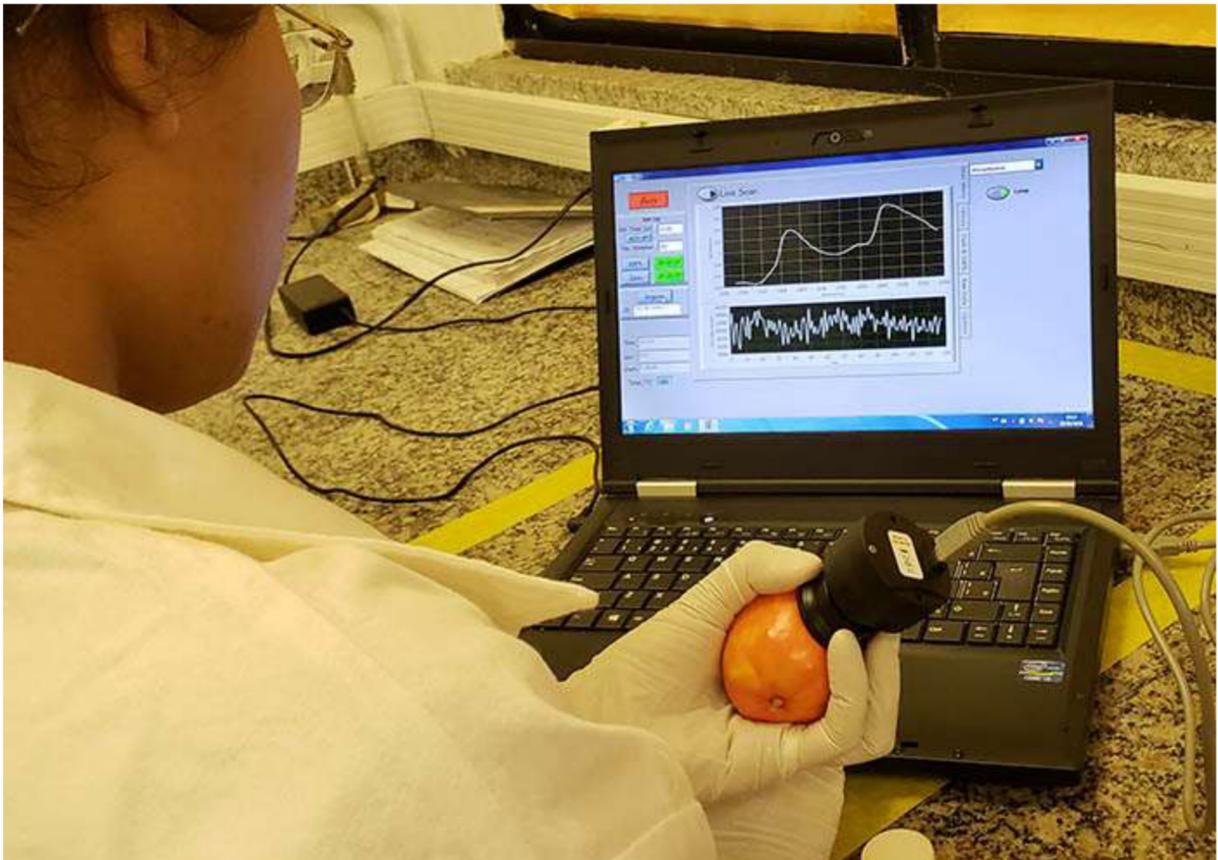
Fonte: Arquivos do autor.

## 4.2 Espectroscopia (NIR)

Os caju s foram submetidos a ação do espectro no infravermelho próximo, (microNIR, modelo Viavi Solutions, Califórnia, USA), Figura 3, de modo a reproduzir graficamente e em tabelas dados das amostras. A leitura foi realizada em duas faces por caju.

Os comprimentos de onda utilizados nas aferições foram de 1159 nm a 2169 nm. Os dados gráficos tabelados foram copilados em uma tabela maior, *big data*, no Excel e utilizados como base para programação do Software SciR, (Spectral Solutions, Start Up, São Carlos, SP).

Figura 3 - Espectro no infravermelho próximo



Fonte: FREIRE, 2018.

### **4.3 Análises físicas e físico-químicas**

Após realizadas as leituras de NIR, os cajus foram caracterizados fisicamente quanto a massa da castanha e a firmeza do pedúnculo. Em seguida, os pedúnculos foram armazenados sob congelamento até o processamento.

Os frutos foram processados em uma processadora doméstica (PHILIPS WALITA JUICER RI1858), não sendo adicionado água e/ou conservantes. Após o processamento, o material obtido foi acondicionado em recipientes plásticos opacos e armazenado sob congelamento, aproximadamente -14°C, até a realização das análises físico-químicas (com exceção da análise de determinação da vitamina C que foi realizada logo após o processamento para minimizar a perda nutricional).

As análises físico-químicas realizadas foram: determinação de vitamina C, sólidos solúveis, acidez titulável, pH e açúcares totais.

#### **4.3.1 Massa da castanha**

A análise foi realizada, de acordo com Silveira *et al.* (2018), em uma balança de pesagem semi-analítica (SHIMADZU, AUW220D) após o descastanhamento do caju. Os resultados foram expressos em gramas (g).

#### **4.3.2 Firmeza**

Foi utilizado um penetrômetro manual Mc Cormick modelo FT 011 com ponteira de 8 mm de diâmetro, realizada em dois pontos, em lados opostos, na parte mediana do pedúnculo (SILVEIRA *et al.*, 2018). Os resultados foram expressos em Newton (N).

#### **4.3.3 Determinação de Vitamina C**

O teor de Vitamina C foi determinado pelo método Tillmans, no qual foram pesados 1 g da polpa em um Becker e adicionado ácido oxálico 0,5%, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL aferido com ácido oxálico e homogeneizados. Feito isso, colocou-se 5 mL da solução final com o auxílio de uma micropipeta, em um erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 45 mL de água destilada. Em seguida, foi feita a titulação com solução de sal de sódio 2,6-diclorofenolindofenol, DFI, em uma bureta de 10 mL, até a mudança de cor

para a rosa claro permanente (IAL, 2008). Os teores percentuais de vitamina C podem ser obtidos através da equação:

$$\% \text{ ácido ascórbico} = \frac{\text{Vol. da solução} \times \text{Fator da solução de Tillmans} \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

#### **4.3.4 Sólidos Solúveis**

O teor de sólidos solúveis (SS) foi determinado a partir de leitura direta da amostra após filtração em papel de filtro qualitativo com o uso de refratômetro digital (ATAGO PAL-1) com escala de 0 a 53 °Brix e compensação de temperatura. Os resultados foram expressos em °Brix, conforme IAL (2008).

#### **4.3.5 Acidez titulável**

Para a determinação da acidez titulável (AT), foram pesados cerca de 1g da polpa em um erlenmeyer de 125 mL, adicionados 50 mL de água destilada e 2 a 3 gotas do indicador empregado, a fenolftaleína 1%. Em seguida, foi feita a titulação com solução de NaOH 0,1 M, em uma bureta de 10 mL, até a mudança de cor para o róseo claro permanente. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido málico, segundo AOAC (2005). Os teores percentuais de ácido podem ser obtidos através da equação:

$$\% \text{ de ác. málico} = \frac{\text{Vol. gasto de NaOH 0,1M (mL)} \times \text{Fator de correção NaOH 0,1M} \times \text{Fator do ác. málico (0,06705)} \times 10}{\text{Peso da amostra (g)}}$$

#### **4.3.6 Potencial Hidrogeniônico (pH)**

O pH foi determinado através da leitura direta utilizando-se um potenciômetro com eletrodo de membrana de vidro (JENWAY 3510 PH METER), conforme metodologia descrita por AOAC (2005).

#### 4.3.7 Açúcares Totais

O método utilizado foi o do reagente de antrona descrito por Yenm e Willis (1954). Para a obtenção do extrato, pesou-se 2g da amostra. A mesma foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi aferido com de água destilada, sendo posteriormente homogeneizado, filtrado em papel de filtro qualitativo e armazenados em um pote plástico. Em tubos de ensaio com tampa, foram pipetados, com uma micropipeta, 100  $\mu$ L do extrato e completados com 900  $\mu$ L de água destilada, por seguinte, foi adicionado de 2 mL de reagente de antrona seguido de agitação e submetidos a tratamento térmico em banho de gelo e posterior banho maria à temperatura de 60 a 70 °C por 8 minutos e imediato resfriamento em banho de gelo. A leitura foi realizada no espectrofotômetro UV-vis (VARIAN CARY 50) no comprimento de onda de 620 nm, com absorbância inserida na curva padrão de glicose. As concentrações obtidas foram utilizadas para a determinação dos teores percentuais de açúcar total através da equação:

$$\% \text{ Açúcares totais} = \text{Concentração} / (\text{volume da alíquota} \times \text{peso da amostra} \times 50)$$

#### 4.4 Análise estatística

Os resultados das análises físicas e físico-químicas foram avaliados estatisticamente através estatística descritiva, da análise das componentes principais (PCA), por posição na copa e cajueiro proveniente, de modo que fosse possível verificar a qualidade dos dados de referência e detectar algum desvio inicial que possa prejudicar as modelagens multivariadas.

Os espectros de infravermelho também foram avaliados via PCA para detectar se existia diferença entre os espectros. A partir do conjunto resultante das análises preliminares, os dados foram submetidos a análises de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os espectros NIR foram corrigidos via variação normal padrão, primeira derivada com polinômio de segundo grau, suavização de 7 pontos e centrado na média. As matrizes de dados foram separadas em 70% para calibração e validação interna/treinamento e 30% para validação externa/teste.

Os resultados dos modelos de PLS para Massa de Castanha (g), firmeza (N), Vitamina C ( $\text{mg} \cdot 100^{-1}$ ), SS ( $^{\circ}$ Brix), AT (%), pH, Açúcares Totais (%), e a relação SS/AT, foram avaliados com base na raiz do erro quadrático médio de teste (RMSE) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do conjunto de validação externa/teste.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Preliminar dos dados de referência

A Tabela 8 demonstra as variações de valores dos aspectos analisados, que segundo Flores (2015) é fundamental para representar os modelos com aplicabilidade em escala real, uma vez que a regressão precisa ser calibrada com amostras representativas das variações reais, cuja nível de confiança requerido para realização das análises se encontra na faixa de 95%. De modo a se observar a faixa padrão na qual as amostras se encontram, denotando-se que não há muita diferença na relação entre as amostras, circunstância que também pode ser observada nas Figuras 4 e 5, onde pode-se perceber os PCAs das amostras de caju discriminadas por posição na copa a qual foram colhidos e por cajueiro, respectivamente.

Tabela 8 – Estatística descritiva do conjunto de dados referencias

	Média	Erro padrão	Mediana	Modo	Desvio padrão	Variância da amostra	Mínimo	Máximo
<b>Massa da Castanha (g)</b>	11,267	0,064	11,35	11,48	1,975	3,899	6,17	15,925
<b>Firmeza (N)</b>	6,985	0,064	6,67	5,42	1,97	3,879	3,06	14,04
<b>Vitamina C (mg.100g<sup>-1</sup>)</b>	231,482	2,582	213,075	141,305	79,595	6335,363	84,26	426,831
<b>Sólidos Solúveis (°Brix)</b>	12,771	0,029	12,8	13	0,885	0,783	10,4	14,9
<b>Acidez Titulável (%)</b>	0,285	0,006	0,231	0,256	0,17	0,029	0,112	1,082
<b>SS/AT</b>	54,745	0,65	56,039	49,079	20,024	400,947	13,306	111,541
<b>pH</b>	4,333	0,013	4,43	4,47	0,403	0,162	3,29	5,025
<b>Açúcares Totais (%)</b>	9,77	0,057	9,566	10,812	1,743	3,039	6,37	14,087

Fonte: Arquivos do autor.

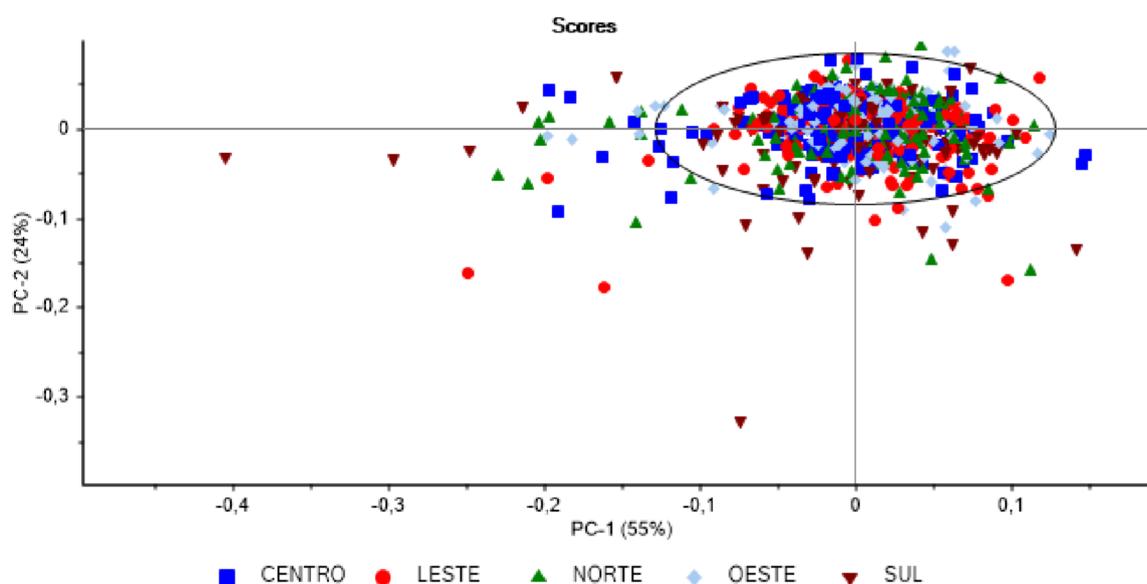
Denota-se que os valores demonstrados na análise estatística não diferem dos valores médios apresentados na literatura, conforme observado por Washinton (2016) e Maia *et.al.* (2004). Para o parâmetro da massa da castanha, de acordo com Washinton (2016), os valores podem variar em torno de 3 a 33 g. Para a firmeza é natural a variação de valores em função do grau de maturação do fruto. O mesmo se aplica para a determinação da Vitamina C que agrega a sua variação condições fenotípicas do fruto como espécie, luminosidade entre outros (PEREIRA *et al.*, 2000; MOURA *et al.*, 2001).

A variação, em torno da quantificação de sólidos, é de 12 a 14 °Brix, cuja relação com a acidez, de acordo com a literatura, é mais representativa que a mensuração isolada (MAIA *et.al.*, 2004). A relação sólidos solúveis e acidez titulável, expressa na proporção açúcar/ ácido, de acordo com Chitarra e Chitarra (2005), influencia no sabor apresentado pelo fruto. Característica de qualidade com fundamental importância para o comércio, uma vez que o teor de açúcares normalmente constitui cerca de 85% do teor de sólidos solúveis, de modo que os frutos com um maior teor de açúcares sejam preferíveis para o consumo *in natura* e para o processamento, acarretando em maior rendimento e menor custo operacional em decorrência do excelente grau de doçura (PEREIRA *et al.*, 2000).

Para o parâmetro de pH, observa-se valores desde 4,15 a aproximadamente 5. Por fim, denota-se valores na faixa de 14,8% para a variável dos açúcares totais (WASHINGTON, 2016; MAIA *et.al.*, 2004).

É possível verificar pelo PCA da Figura 4, que não há a formação de grupos de frutas, ou seja, a posição na copa a qual o fruto é colhido é indiferente para a determinação das características fenotípicas do frutos, apesar de algumas amostras se encontrarem fora da elipse de confiança, fato que não se torna preocupante uma vez que dentro do controle estatístico de processos deve-se considerar as causas de variabilidade aleatória, as causas naturais de variação fenotípica das amostras de caju que mesmo dentro de uma ambiente controlado ainda existirá.

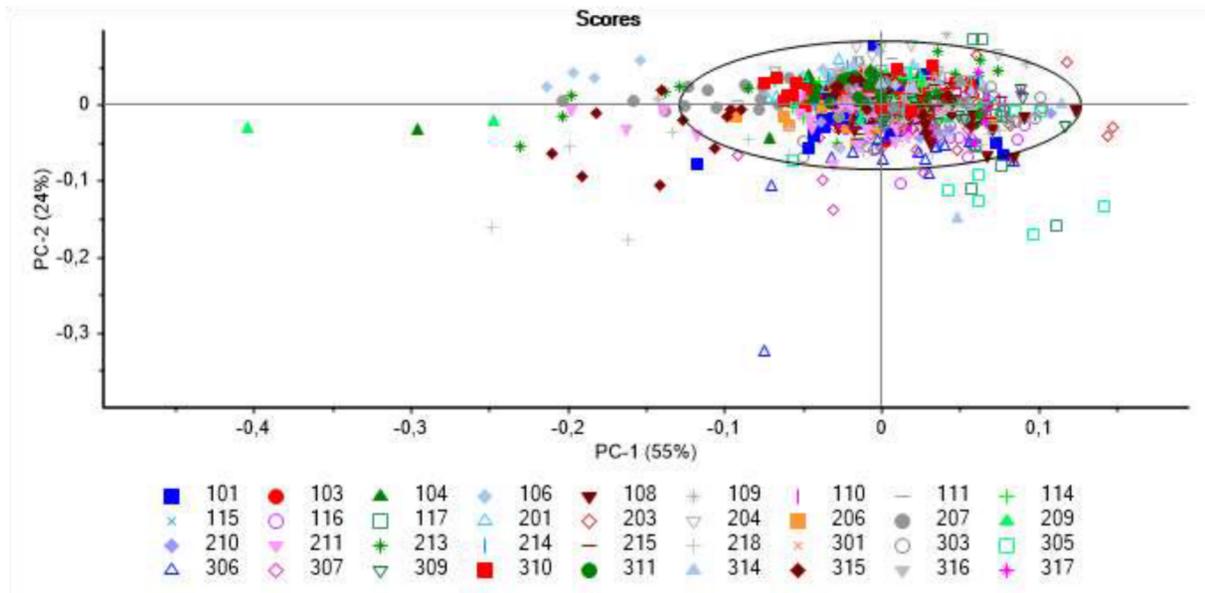
Figura 4 –Análise de Componentes Principais (PCA) das amostras discriminadas por posição.



Fonte: Arquivos do autor.

Todavia, na Figura 5, pode-se notar a formação de grupos entre as amostras provenientes do mesmo cajueiro como por exemplo os caju oriundos das plantas 305, 310 e 315. A formação desses grupos pode ser justificada em decorrência da diferença entre os cajueiros no tempo de maturação dos frutos bem como a disposição de nutrientes, iluminação entre outras variáveis, ocasionando a diferença das amostras de caju entre si por cajueiro (FILHO *et al.*, 2019).

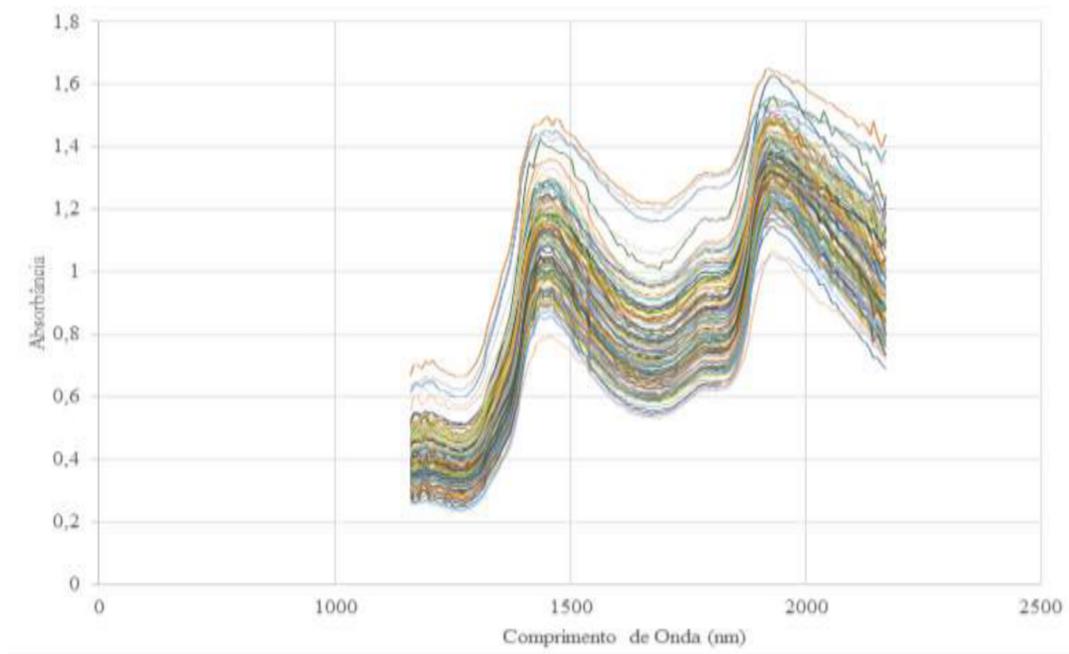
Figura 5 - Análise de Componentes Principais (PCA) das amostras discriminadas por cajueiro.



Fonte: Arquivos do autor.

Além disso, denota-se que 79% das informações químicas presentes nos PCAs podem ser observadas nos espectros de NIR (FIGURA 6), na qual, através dos loadings, verifica-se quais regiões dos espectros de NIR são responsáveis por essas informações, de modo que a Figura 7 apresenta 55% dos dados químicos e a Figura 8 os outros 24%.

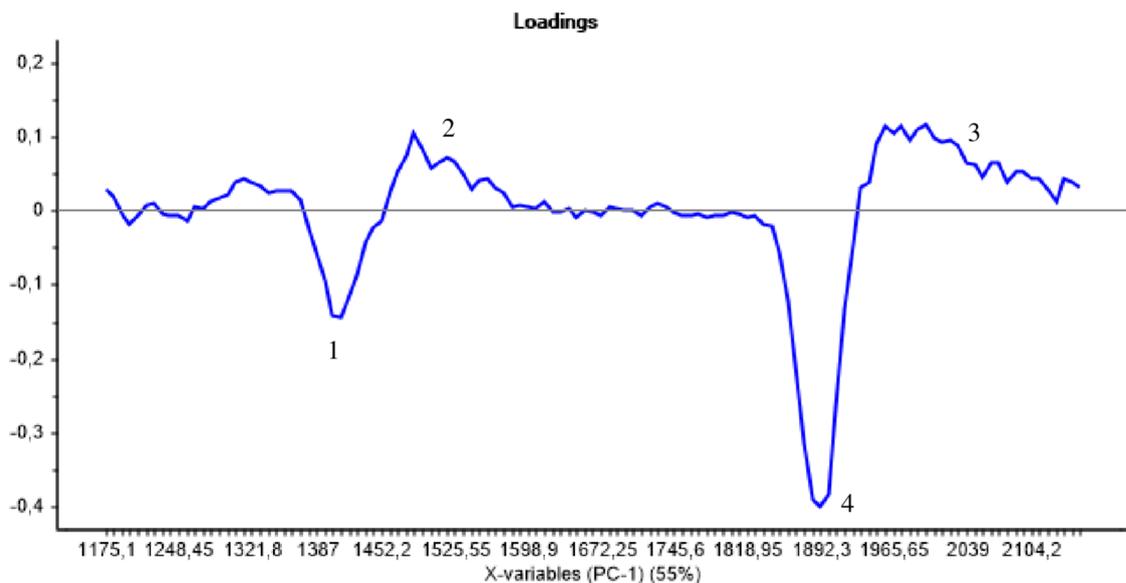
Figura 6 – Espectros de NIR das amostras de caju



Fonte: Arquivos do autor.

De acordo com Silva (2019) as frutas e as hortaliças podem possuir em sua composição até 90% de água sendo o restante composto por parede celular, amido, açúcares, proteínas, ácidos orgânicos, nutrientes e outros compostos. Deste modo, os espectros de NIR apresentam bandas de absorção sobrepostas, grandes e complexas provenientes das vibrações fundamentais e sobretons provenientes de ligações O-H, C-H, N-H e S-H.

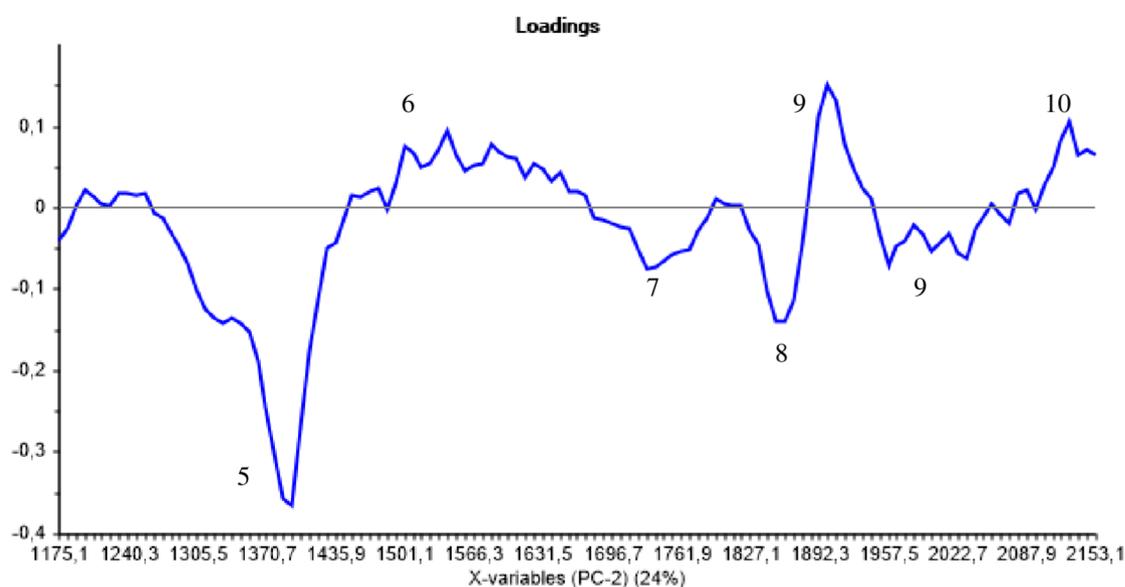
Figura 7 – Loadings da Componente Principal 1 (PC-1)



Fonte: Arquivos do autor.

No PC 1 (FIGURA 7), observa-se as bandas de absorção de energia atribuídas as ligações C-H de metileno e O-H com ligação de hidrogênio, nas regiões entre 1375 e 1455 nm (pico largo em 1410 nm), bem como bandas de C=O em cetonas e álcoois primários nas faixas entre 1460 e 1575 nm (picos em 1450, 1520 e 1560 nm) e da água presente do fruto, entre 1845 e 1925 nm (pico estreito em 1890 nm), além das ligações O-H e N-H, faixa entre 1930 e 2130 nm.

Figura 8 – Loadings da Componente Principal 2 (PC-2)



Fonte: Arquivos do autor.

Por sua vez, no PC 2 (FIGURA 8), destaca as regiões entre 1270 e 1450 nm (picos em 1330 e 1420 nm), própria das ligações C-H de hidrocarbonetos ou alifáticos; na faixa entre 1450 e 1675 nm (picos em 1500, 1540 e 1560 nm), denota-se as ligações de N-H de amida e proteínas e O-H de amido; entre 1680 e 1790 nm (pico em 1730 nm), as ligações C-H de hidrocarbonetos entre 1830 e 1940 nm (picos em 1860 e 1900 nm), entre 1950 e 2040 nm (picos em 1960, 2000 e 2030 nm), atribuídas à água e às ligações O-H e C-H presentes na celulose; e entre 2105 e 2150 nm (pico em 2130 nm), cuja região engloba as combinações de N-H e C=O e de O-H e C-O.

Em suma, os grupos funcionais e sua localização no PC1 e PC2 podem ser melhores visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 – Grupos funcionais PC1 e PC2

	<i>Grupo Funcional</i>	<i>Bandas de Absorção (nm)</i>	<i>Localização na figura</i>
<i>PC1</i>	C-H de metileno e O-H com ligação de hidrogênio	1375 e 1455	1
	C=O em cetonas e álcoois primários	1460 e 1575	2
	O-H e N-H	1930 e 2130	3
	Água	1845 e 1925	4
<i>PC2</i>	C-H de hidrocarbonetos ou alifáticos	1270 e 1450	5
	N-H de amida e proteínas	1450 e 1675	6
	O-H de amido	1680 e 1790	7
	C-H de hidrocarbonetos	1830 e 1940	8
	Água, O-H e C-H	1950 e 2040	9
	N-H e C=O e de O-H e C-O	2105 e 2150	10

Fonte: Arquivos do autor.

Segundo Filho *et al.* (2019), os principais picos de absorbância se localizam entre 1150 e 1340 nm, 1370 e 1850 nm e 1900 e 2020 nm. As absorbâncias de 2040 a 2170 nm são consideradas como indicativas de grupos funcionais não relevantes. Denotando que todas as bandas de absorção estão próximas da região mais forte de absorção de água (FILHO *et al.*, 2019).

## 5.2 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

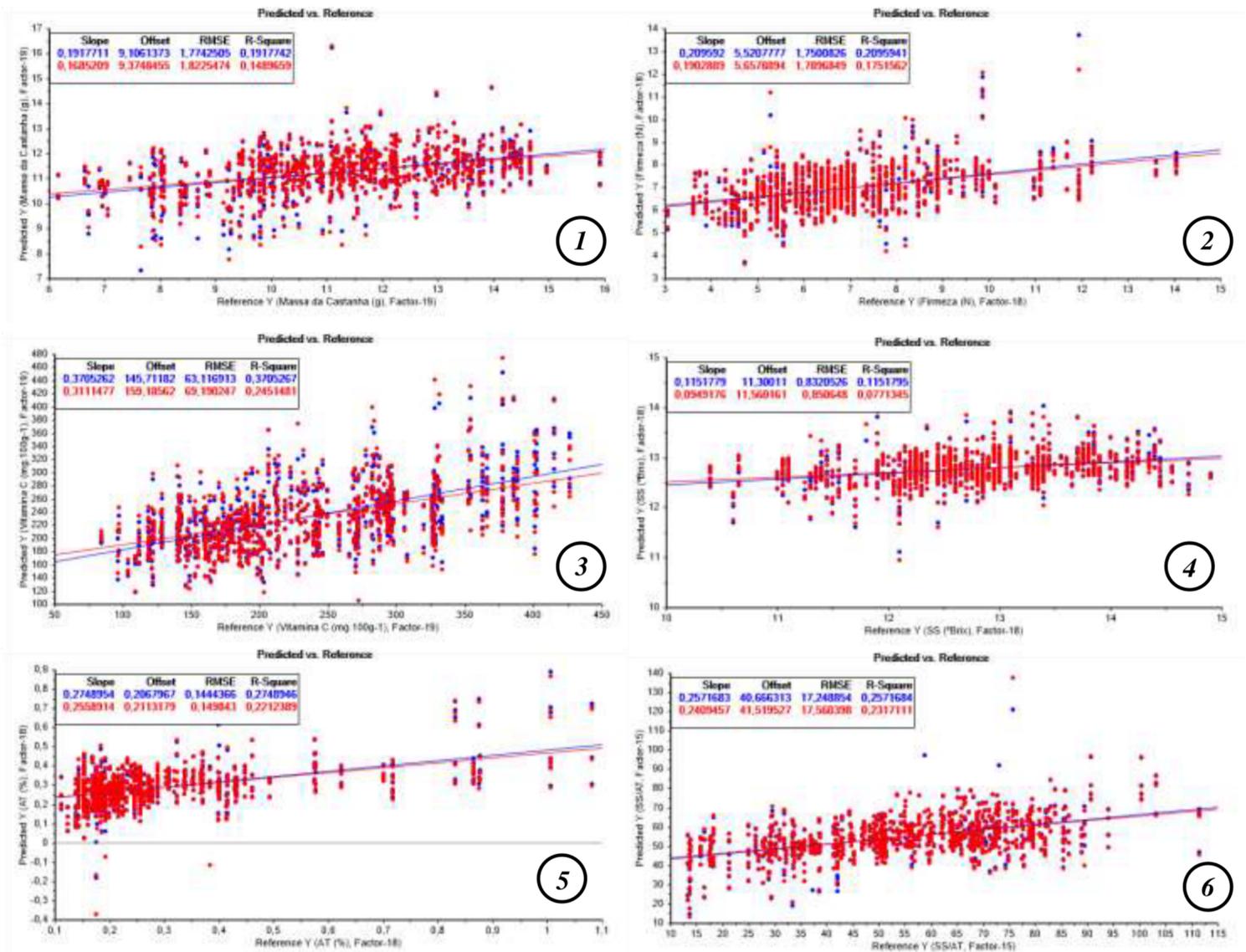
Segundo Magalhães (2014), o PLS é uma técnica de composição espectral cuja vantagem está na possibilidade de identificação rápida de *outliers*, que seriam pontos fora da curva e que poderiam alterar negativamente a confiabilidade do modelo desenvolvido, de modo, que para melhor compreensão dos resultados, atenta-se aos valores de RMSE (*Root Mean Square Error*), que indica a concentração dos dados na linha de melhor ajuste, de forma que quanto menor o valor do RMSE melhor é a capacidade preditiva do modelo levando-se em consideração o range de cada gráfico, uma vez que intervalos estreitos indicam previsões mais precisas conforme afirma Barnston (1992).

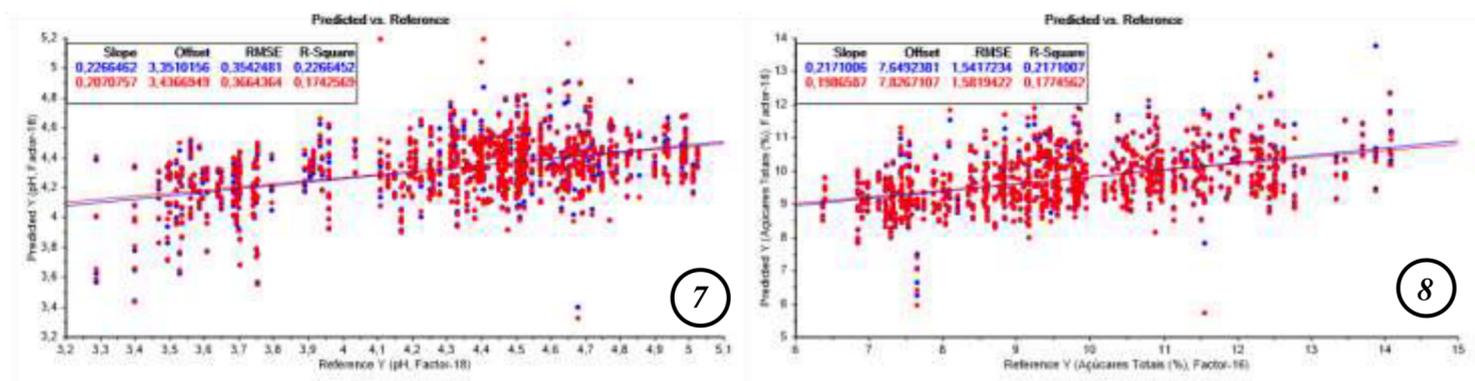
De acordo com Calegari (2018), o software empregado para o desenvolvimento do modelo deve implicar diretamente na melhor qualidade do mesmo auxiliando na redução de erros. De modo que a confiabilidade e a validade do modelo foram verificadas mediante

parâmetros do coeficiente de correlação (R-square), erros padrões de calibração e validação cruzada.

A seguir, Figura 9, estão apresentados os modelos individuais de NIR para as análises de referência de massa de castanha (g), firmeza (N), vitamina C (mg.100<sup>-1</sup>), SS (°Brix), AT (%), SS/AT, pH e açúcares totais (%).

Figura 9 – Modelos individuais de NIR para as análises de referência (PLS)





Fonte: Arquivos do autor.

(Legenda: modelos individuais PLS de NIR para as análises de referência de **1-** massa de castanha (g), **2-** firmeza (N), **3-** vitamina C (mg.100<sup>-1</sup>), **4-** SS (°Brix), **5-** AT (%), **6-** SS/AT, **7-** pH e **8-** açúcares totais (%)).

De modo geral, é possível observar que em todos os gráficos do PLS, os dados preditos, em vermelho, conseguem acompanhar os pontos de registro dos dados de referência, na cor azul, caracterizando uma boa capacidade preditiva do modelo calibrado em decorrência dos baixos valores nos dados referentes ao RMSE, contudo, denota-se, por conseguinte, os baixos valores do R-square, como pode se observar na Tabela 10.

Tabela 10 – Relação dos dados de PLS: Preditivo *versus* Referência

		<i>Inclinação (Slope)</i>	<i>Descolamento (Offset)</i>	<i>RMSE</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>Massa da castanha</i>	P	0,1685209	9,3748455	1,8225474	0,1489659
	R	0,1917711	9,1061373	1,7742505	0,1917742
<i>Firmeza</i>	P	0,1902889	5,6578894	1,7896849	0,1751562
	R	0,209592	5,5207777	1,7500826	0,2095941
<i>Vitamina C</i>	P	0,3111477	159,18562	69,190247	0,2451481
	R	0,3704262	145,71182	63,119613	0,3765267
<i>SS</i>	P	0,0949176	11,560161	0,850648	0,0771345
	R	0,1151779	11,30011	0,8320526	0,1151795
<i>AT</i>	P	0,2558914	0,2113179	0,149843	0,2212389
	R	0,2748954	0,2067967	0,1444366	0,2748946
<i>SS/AT</i>	P	0,2409457	41,519527	17,560398	0,2317111
	R	0,2571683	40,666313	17,248854	0,2571684
<i>pH</i>	P	0,2170757	3,4366949	0,3664364	0,1742569
	R	0,2266462	3,3510156	0,3542481	0,2266452
<i>Açúcares totais</i>	P	0,1986587	7,8267107	1,5819422	0,1774562
	R	0,2171006	7,6492381	1,5417234	0,2171007

Fonte: Arquivos do autor.

Todavia, os baixos valores de R-square não necessariamente indica uma modelagem ruim, devendo-se levar em consideração os valores preditos significativos na relação com os dados de referência além do intervalo de precisão, o range (MINITAB, 2014, 2019).

De acordo com Filho *et al.* (2019), coeficientes de correlação relativamente baixos (R<sup>2</sup>) se justifica em função do erro global do modelo desenvolvido. Nesse ponto de vista, o instrumento pode ter seu desempenho afetado, interferindo assim nos resultados da validação cruzada, por parâmetros que estão relacionados a morfologia do fruto (formato, cor, tamanho), distribuição não homogênea de partículas nos frutos (variações de densidade) e fatores ambientais, destacando-se o fator de iluminação, que influi na variabilidade química e física dos pedúnculos de caju. Filho *et al.* (2019) cita como exemplo as variações físicas entre amostras que podem levar a dispersão da luz que influencia a medição do MicroNIR.

Desse modo, o conceito dos valores referentes ao R-square de uma análise é vinculado as análises univariadas. Os baixos valores de R-square, nesta pesquisa, denotam uma alta variedade das amostras, o que torna o modelo desenvolvido mais robusto, de modo que, para um conceito de análise multivariada, a curva de erro, RMSE, é o mais importante a se considerar, pois comprova a capacidade preditiva do modelo (MAGALHÃES, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2016).

Os baixos valores do RMSE das análises, portanto, denotam uma boa capacidade preditiva do modelo, ao qual pode-se destacar o parâmetro de acidez titulável, cujo range é na faixa de 0,1 a 1,1, com valor de RMSE para predição é de aproximadamente 0,150; denotando-se que quanto menor o valor de RMSE em um range estreito melhor a capacidade preditiva do modelo.

Denota-se que, os resultados, em síntese, refletiram as diferenças naturais, em função da composição diretamente relacionada ao genótipo, entre os grupos de caju, apesar de que, de acordo com Filho *et al.* (2019), a penetração da radiação do NIR ser dificultada pelos tecidos dos frutos diminuindo desse modo a penetração da luz e reduzindo a sua profundidade, algo que, não obstante desta afirmação de Filho *et al.*, deflagra-se a boa reprodução dos parâmetros em seu caráter preditivo em virtude dos dados apresentados pelas análises laboratoriais, o referencial.

## 4 CONCLUSÃO

Através do modelo de calibração desenvolvido é possível obter resultados de modo preciso, rápido e não destrutivo para a caracterização fenotípica do material genético do caju, nos parâmetros massa da castanha, firmeza, determinação de vitamina C, sólidos solúveis, acidez, relação sólidos/acidez, pH e açúcares totais, denotando-se, portanto, que o modelo é adequado para o processo de caracterização.

Com base nas análises via PCA, pode reconhecer o padrão de qualidade das amostras, denotando-se que não houve a formação de grupos por posição dos cajueiros, contudo observou-se a formação de grupos por amostras do mesmo cajueiro, fator que pode ser agregado as diferenças de composição dos frutos.

Além disso, as análises do PLS demonstraram o potencial para quantificar as variáveis diretamente no campo, saindo do âmbito laboratorial, sendo possível caracteriza-la para realizar mais análises alimentando o *bigdata* como mais dados amostrais e parâmetros analíticos, desenvolvendo-se uma nova modelagem.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. C. P.; SILVEIRA, M. R. S.; SILVA, E. O. Desenvolvimento de uma ferramenta útil para a fenotipagem rápida no melhoramento genético do cajueiro. *In: XVII Encontro de Iniciação Científica da Embrapa Agroindústria Tropical*, 27., 2019, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2019. p. 7-43. . Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/210495/1/XVII-Encontro-de-Iniciacao-Cientifica-do-CNPAT.pdf> >. Acesso em: 19 mar. 2020.
- AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 18. ed. Gaithersburg: 2005.
- BARNSTON, Anthony G. Correspondece among the correlation, RMSE, and Heike forecast verification Measures: refinement of the Heike score. **Climate Analysis Center**, Washington, DC, December 1992. Disponível em: <<https://www.swpc.noaa.gov/sites/default/files/images/u30/Barnston,%20Anthony%20G.,%201992.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2020.
- BARROS, L. de M.; CRISÓSTOMO, J. R. Melhoramento genético do cajueiro. *In: ARAÚJO, J. P. P.; SILVA, V. V. (Ed.). Cajucultura: modernas técnicas de produção*. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1995, p. 73-96.
- BRAINER, Maria Simone De Castro Pereira; VIDAL, Maria De Fatima. Cajucultura nordestina em recuperação. **Caderno Setorial ETENE**. Fortaleza, v. 3, n. 54, Nov. 2018. Disponível em: < [https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4141162/54\\_caju.pdf/95e65093-50e1-b48d-ab01-15f3a8f690b4](https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4141162/54_caju.pdf/95e65093-50e1-b48d-ab01-15f3a8f690b4) >. Acesso em: 25 mar. 2020.
- CAVALCANTI, J. J. V; BARROS, L. M. de. **Avanços, desafios e novas estratégias do melhoramento genético do Cajueiro no Brasil**. *In: VIDAL, F.C. das; BERTINI, C. H. C. M. de; ARAGÃO, F. A. S.; CAVALCANTI, J. J. V. I simpósio Nordeste de Genética e Melhoramento de Plantas: O melhoramento Genético no Contexto Atual*. Fortaleza 2009. p. 83-101.
- CHITARRA, Maria Isabel Fernandes; CHITARRA, Adimilson Bosco. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. rev. e ampl. Lavras, MG: Ed. UFLA, 2005. 783 p.
- CALEGARI, Matheus Augusto. **Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e calibração multivariada: desenvolvimento de modelos PLS para a determinação da atividade antioxidante em amostras de própolis**. 2018. 147 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2018. Disponível em: <[https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3199/1/PB\\_PPGTP\\_M\\_Calegari%2C%20Matheus%20Augusto\\_2018.pdf](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3199/1/PB_PPGTP_M_Calegari%2C%20Matheus%20Augusto_2018.pdf)>. Acesso em: 07 maio 2020.
- CRISÓSTOMO, João Ribeiro; CAVALCANTI, José Jaime Vasconcelos; BARROS, Levi de Moura; ALVES, Ricardo Elesbão; FREITAS, Jalmi Guedes; OLIVEIRA, Janser Nobre. Melhoramento do cajueiro-anão-precoce: avaliação da qualidade do pedúnculo e a heterose dos seus híbridos. **Rev. Bras. Frutic.**, vol. 24, n.2, Jaboticabal, Aug. 2002. Disponível em: <

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-29452002000200039](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452002000200039)>.

Acesso em: 02 abr. 2020.

FARIA, Aline de Paiva; FONSECA, Nicolle Christine Palermo; OLIVEIRA, Joseane Pepino de; BASTOS, Gabriel Gomes. **CAJU: o sabor do Nordeste**. Juiz de Fora, 2018.

FILHO, Elenilson Alves; SILVA, Lorena Mara; LIMA, Ynayara; RIBEIRO, Paulo; SILVA, EBENÉZER; ZOCOLO, Guilherme; CANUTO, Kirley; MORAIS, Selene; CASTRO, Ana Cecília; BRITO, Edy de. Metabolomic Variability of Different Genotypes of Cashew by LC-MS and Correlation with Near-Infrared Spectroscopy as a Tool for Fast Phenotyping.

*Metabolites*, v. 9, ed. 6, p.121, jun. 2019. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2218-1989/9/6/121> >. Acesso em: 11 jun. 2020.

FLORES, Douglas William Menezes. **Sistemas não invasivos para a classificação de laranjas por meio de parâmetros físico-químicos**. 2015. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2015. Disponível em:

<[https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-28092015-124148/publico/Douglas\\_William\\_Menezes\\_Flores\\_versao\\_revisada.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-28092015-124148/publico/Douglas_William_Menezes_Flores_versao_revisada.pdf)> . Acesso em: 07 maio 2020.

FREIRE, Verônica. **Tecnologia NIR seleciona frutas, caracteriza caju e analisa compostos medicinais em plantas**. Portal Embrapa, Brasília, v. 3.81.12, p. 4, nov., 2018. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/39569166/tecnologia-nir-seleciona-frutas-caracteriza-caju-e-analisa-compostos-medicinais-em-plantas> >. Acesso em: 18 abr. 2020.

FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL. **Fruticultura – Caju: Desenvolvimento Regional Sustentável** (Série cadernos de propostas para atuação em cadeias produtivas). Brasília, 2010. 4 v. Disponível em: < <https://www.bb.com.br/docs/pub/inst/dwn/Vol4FruticCaju.pdf> >. Acesso em: 25 mar. 2020.

IAL- Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 6. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.1020p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Agrícola Municipal**. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613> >. Acesso em: 04 abr. 2020.

LEME, Aline Venâncio Pereira. **Cajubúguer: avaliação físico-química, microbiológica e sensorial**. Imperatriz: Universidade Federal do Maranhão, 2012. Disponível em: < <https://monografias.ufma.br/jspui/bitstream/123456789/89/1/Monografia%20Aline%20Venancio.pdf> >. Acesso em: 25 mar. 2020.

LIMA, Alexandre; BAKKER, Jan. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Ver. Bras. Ter. Intensiva**, Rotterdam The Netherlands, v. 23 n. 3, p. 341-351, 2011.

MAIA, Geraldo Arraes; FILHO, Men de Sá Moreira de Sousa; FIGUEIREDO; Raimundo Wilane de; BRASIL, Isabella Montenegro. Caracterização química de pedúnculos de diferentes clones de cajueiro anão precoce (*Anacardium occidentale*, L.). **Revista Ciência**

**Agronômica**, Vol. 35, Número Especial, out., 2004: 272 – 278. Disponível em: <[http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\\_3111.pdf](http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3111.pdf)>. Acesso em: 11 maio 2020.

MAGALHÃES, Diogo Faria. **Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Monitorização de Processos Farmacêuticos**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

MAZUR, Larize. **Aplicação de metodologia por NIR para determinação de metilxantinas presentes na erva-mate (Ilex paraguariensis)**. 2012. 80 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Curitiba, 2012. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/27746/R%20-%20D%20-%20MAZUR%2c%20LARIZE.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 17 abr. 2020.

MINITAB, The Blog. Como interpretar um modelo de regressão com valores baixos de R ao quadrado e baixo de P. Estados Unidos da América, 2014. Disponível em: <<https://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/how-to-interpret-a-regression-model-with-low-r-squared-and-low-p-values>>. Acesso em: 11 maio 2020.

MINITAB, The Blog. Análise de regressão: Como interpretar o R-quadrado e avaliar a qualidade de ajuste. Estados Unidos da América, 2019. Disponível em: <<https://blog.minitab.com/pt/analise-de-regressao-como-interpretar-o-r-quadrado-e-avaliar-a-qualidade-de-ajuste>>. Acesso em: 11 maio 2020.

NETO, Francisco das Chagas Vidal; BARROS, Levi de Moura; CAVALCANTI, José Jaime Vasconcelos; MELO, Dheyne Silva. Melhoramento genético e cultivares de cajueiro. In: ARAÚJO, J. P. P. de (Ed.). **Agronegócio caju: práticas e inovações**. Brasília, DF: Embrapa, 2013. p. 7, cap. 2, p. 481-508. Disponível em: <[http://ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\\_4159.pdf](http://ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_4159.pdf)>. Acesso em: 02 abr. 2020.

MOURA, Carlos Farley H.; ALVES, Ricardo Elesbão; INNECCO, Renato; FILGUEIRAS, Heloísa Almeida C.; MOSCA, José Luiz; PINTO, Suzy Anne A. Características físicas de pedúnculos de cajueiro para comercialização in natura. **Rev. Bras. Frutic.** Jaboticabal, v. 23, n. 3, Dez. 2001. Disponível em: <[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-29452001000300017](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452001000300017)>. Acesso em: 15 set. 2020

NEVES, Waleskha Benevenuto Pinto; CARMO, Shirlene Kelly Santos; PALÁCIO, Caio Martins; MELO, Ricardo Paulo Fonseca. Caracterização físico-química do caju obtido na região do oeste Potiguar. **Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade**, Rio Grande do Norte, Vol. 5, N. 2, 2016.

PAIVA, J. R. de; CRISÓSTOMO, J. R.; BARROS, L. de M. **Recursos genéticos do cajueiro: Coleta, Conservação, Caracterização e Utilização**. [s.l.]: EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2003 (Documentos 65). Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT-2010/10152/1/Dc-065.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2020.

PEREIRA, M. C. T.; SALOMÃO, L. C. C.; MOTA, W. F. DA; VIEIRA, G. Atributos físicos e químicos de frutos de oito clones de jabuticabeiras. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.22, p.16-21, 2000.

RIBEIRO, Livia Paulia Dias; SILVA, Ana Priscila Monteiro da; LIMA, Aliny Alencar de; SILVA, Ebenézer de Oliveira; RINNANC, Åsmund; PASQUINI, Celio. Non-destructive determination of quality traits of cashew apples (*Anacardium occidentale*, L.) using a portable near infrared spectrophotometer. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, p. 77–82, 2016.

SANTOS, G. A.; SANTOS, A. P.; KORNDÖRFER, G. H. Sistema por infravermelho próximo (NIR) para análises de nitrogênio foliar. **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 28, Supplement 1, p. 83-90, mar. 2012.

SILVA, Magnólia Lourenço da Neta. **Recomendação de espectrômetros NIR portáteis para monitoramento da qualidade de mangas “Keitt” produzidas no submédio do Vale do São Francisco**. 2019. 75 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Sergipe, Petrolina, 2019. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/209174/1/RECOMENDACAO-DE-ESPECTROMETROS-NIR-2019.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2020.

SILVEIRA, M. R. S. da; OSTER, A. H.; MOURA, C. F. H.; SILVA, E. de O.; SILVA, L. M. A.; SOUSA, A. E. D. de. **Protocolos para avaliação das características físicas e físico-químicas, dos compostos bioativos e atividade antioxidante do pedúnculo do caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2018. 43p. Disponível em: < <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1090475/1/DOC18004.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2020.

SOUZA, Raimundo Nonato Martins de. **Análise da viabilidade econômica, no cultivo dos novos clones de cajueiro anão em sistema de plantio de sequeiro em empreendimentos patronais e familiares no estado do Ceará**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2016. Disponível em: < <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/52828/R%20-%20E%20%20RAIMUNDO%20NONATO%20MARTINS%20DE%20SOUZA.pdf?sequenc e=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

VALDERRAMA, Patrícia. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. Campinas, SP: [s.n], 2005. 135 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2005. Disponível em: < [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249297/1/Valderrama\\_Patricia\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249297/1/Valderrama_Patricia_M.pdf)>. Acesso em: 17 abr. 2020.

VALE, Egenesio Holanda. **Desempenho de progênies de irmãos completos de cajueiro-anão-precoce**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2012. Disponível em: < [http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/19174/1/2012\\_dis\\_ehvale.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/19174/1/2012_dis_ehvale.pdf)>. Acesso em: 25 mar. 2020.

WASHINTON, Luiz Gomes dos Santos Filho. Características físicas e químicas de caju (*Anacardium Occidentale*). **Tecnol. & Ciên. Agropec.**, João Pessoa, v. 10, n. 5, p. 23-28, jul. 2016. Disponível em: < <http://revistatca.pb.gov.br/edicoes/volume-10-2016/v-10-n-5-julho-2016/tca10504.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2020.

YEMN, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrate in plant extracts by anthrone.  
**The Biochemical Journal**, v. 57, p. 508-514, 1954.