

**DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS EM TOMATES UTILIZANDO  
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO**K. R. Borba<sup>1,\*</sup>, N. Bonfim<sup>2</sup>, F. C. A. Oldoni<sup>1</sup>, L. A. Colnago<sup>3</sup>, M. D. Ferreira<sup>3</sup><sup>1</sup> UNESP/FCFAR, Departamento de Alimentos e Nutrição, Araraquara, SP, Brasil, CEP 14800-903<sup>2</sup> UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, SP, Brasil, CEP: 13565-905<sup>3</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil, CEP: 13560-970

\* Autor correspondente, e-mail: borbakr@gmail.com

**Resumo:** O Brasil está entre os 10 maiores produtores mundiais de tomate. Após a colheita, tanto produtores quanto comerciantes e consumidores, se preocupam com a qualidade final do fruto. Para garantir que o produto final satisfaça as exigências e requisitos do mercado é necessário o controle de qualidade, onde o teor de sólidos solúveis (SS) é um importante parâmetro analisado. SS é diretamente relacionado a teor de açúcares e rendimento industrial no processamento de produtos atomatados. Em geral, os métodos convencionais de análise de qualidade de tomates ou outras frutas são destrutivos/invasivos, apresentam custos elevados com amostras e reagentes, são demorados e necessitam de mão de obra especializada. Para minimizar ou eliminar esses problemas tem se proposto o uso de técnicas não invasivas como a espectroscopia de de infravermelho. As principais vantagens observadas nestes estudos são: rapidez das medições, potencial para estimar simultaneamente vários atributos de qualidade, não apresentam necessidade de preparação elaborada da amostra. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de infravermelho médio (MIR) associado a ferramentas quimiométricas na análise de SS em tomates. Para isso foi desenvolvido modelo PLS de predição de SS. A técnica de MIR resultou em um modelo com coeficiente de correlação de Pearson de 0.76, o que indica uma forte correlação entre os dados analíticos e os valores de referência. Os resultados mostraram que o MIR apresenta aplicabilidade para ser utilizado como método de avaliação de qualidade de tomates.

**Palavras-chave:** Espectroscopia, Infravermelho, PLS, Análise de qualidade; *Lycopersicon esculentum*.

**DETERMINATION OF SOLUBLE SOLIDS IN TOMATOES USING MID INFRARED SPECTROSCOPY**

**Abstract:** Brazil is among the top 10 world producers of tomatoes. After harvest, both producers, traders and consumers are concerned about the final quality of the fruit. To ensure that the final product meets the requirements of the market, quality control is required, where soluble solids content (SSC) is an important parameter analyzed. SSC is directly related to sugar content and industrial yield in the processing of tomato products. In general, conventional methods of quality analysis of tomatoes or other fruits are destructive / invasive, costly to sample and react with, time consuming and require skilled labor. To minimize or eliminate these problems, the use of noninvasive techniques such as infrared spectroscopy has been proposed. The main advantages observed in these studies are speed of measurements, potential to simultaneously estimate various quality attributes, do not require elaborate sample preparation. Thus, this work aimed to evaluate the use of medium infrared (MIR) associated with chemometric tools in the analysis of SSC in tomatoes. For this it was developed PLS model of SSC prediction. The MIR technique resulted in a model with a Pearson correlation coefficient of 0.76, which indicates a strong correlation between analytical data and reference values. The results showed that MIR has applicability to be used as a method of quality evaluation of tomatoes.

**Keywords:** Spectroscopy, Infrared, PLS, Quality Analysis, *Lycopersicon esculentum*.

## 1. Introdução

O Brasil é o nono maior país produtor de tomate, representando quase 3,5% da produção mundial, com 4,3 milhões de toneladas em 2014 (FAO, 2017). O estado de São Paulo é o segundo maior estado produtor, com 22,29% da produção ficando atrás de Goiás que representa 26,27 % da produção brasileira (FAO, 2017).

O tomate é um fruto originário da parte ocidental das Américas Central e do Sul, é uma planta que pertence à família das solanáceas (BOUGUINI et al., 2003). É um fruto climatérico, após a colheita continua passando por transformações fisiológicas de maturação. No fim da maturação ocorre um aumento na respiração e depois um decréscimo (CHITARRA e CHITARRA, 2005; KADER, 2002). Fruto macio, caracterizado por uma polpa suave, pele fina e muitas sementes (AJAVI e OLASEHINDE, 2009). Cerca de 95% da composição do fruto de tomate é água, nos 5% restantes encontram-se os compostos inorgânicos e sólidos solúveis (KADER, 2002; MACLEOD et al., 1976).

Para que o produto final, tanto *in natura* quanto após processamento, satisfaça as exigências e requisitos do mercado é necessário ser realizado um controle de qualidade do vegetal. Teor de sólidos solúveis (SST) é um dos principais importantes atributos de qualidade em tomates. Determinado, convencionalmente por meio refratometria e apresentado, geralmente, por °BRIX, o SST é utilizado, comumente, como medida do teor de açúcares nos frutos, podendo determinar seu grau de amadurecimento. Além disso, o SST está, diretamente, relacionado ao rendimento industrial, onde quanto maior o valor de °BRIX maior será o rendimento e menor o gasto de energia no processo de concentração da polpa (GIORDANO, 2000). Isso porque, quanto maior a quantidade de SST do fruto menor será a quantidade de água, gerando um aumento do rendimento da polpa concentrada (PEDRO e FERREIRA, 2007). Segundo estudos da Embrapa Hortaliças (2003), para cada aumento de 1° BRIX na matéria-prima existe um incremento de 20% no rendimento industrial. As indústrias brasileiras recebem tomates com SST médio de 4,5° BRIX (TAVARES e RODRIGUEZ-AMAYA, 1993).

Técnicas não destrutivas, como a espectroscopia do infravermelho médio (MIR), têm sido propostas para avaliar características representativas de qualidade em frutas e hortaliças, pois permitem rápida execução das medições, com potencial para estimar vários atributos de qualidade simultaneamente além da possibilidade de repetir as medições nas mesmas amostras (NICOLAI et al., 2014; SUN et al., 2009; HUANG et al., 2009; HUANG et al., 2008).

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, essa radiação pode ser dividida em regiões de energia (DUFOR, 2009). A radiação de infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas, subdividido em infravermelho próximo ( $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) e distante ( $100 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) (DUFOR, 2009). O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SUBRAMANIAN e RODRIGUEZ-SAONA, 2009).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver modelos quimiométrico de predição do teor de sólidos solúveis em tomates utilizando espectroscopia no infravermelho médio.

## 2. Materiais e Métodos

O projeto foi desenvolvido nos laboratórios da Embrapa Instrumentação em São Carlos. O modelo vegetal utilizado foi o tomate (*Lycopersicon esculentum*) cv 'Italiano', os quais foram colhidos na cidade de São Carlos e transportados cuidadosamente até o laboratório, onde foram submetidos à seleção, lavagem e sanitização. A determinação de sólidos solúveis, pH e análises espectroscópicas foram realizadas sob as mesmas condições de temperatura e umidade relativa ( $21^\circ \text{C} \pm 1$  e 60% UR).

### 2.1. Sólidos solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis foi quantificado inserindo-se alíquota de 2-3 mL da polpa de

tomate em refratômetro de bancada Atago RX-5000cx. Os resultados foram expressos em °Brix (AOAC, 1997 - método 932.12).

## 2.2. Infravermelho média (MIR)

Os espectros de absorbância da região do infravermelho médio (MIR) foram coletados pelo espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR. Foram coletados na região entre 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans cada para melhorar a relação sinal-ruído. As análises foram realizadas pela análise na região equatorial de cada fruta intacta em triplicata.

## 2.3. Processamento dos Dados

A análise dos espectros de MIR, processamento e desenvolvimento dos modelos de predição foram realizadas pelos softwares Origin 9 OriginLab, Northampton, MA, USA) e Pirouette v.4.5 (Infometrix, Inc. Bothell – WA). Nessa etapa os espectros foram correlacionados com os resultados obtidos pelo método convencional (refratometria) para a construção dos modelos PLS de predição. Para correlacionar os dados de referência com os analíticos (espectros) foi utilizada a ferramenta quimiométrica PLS (Partial Least Squares).

Para a aplicação da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foram construídas matrizes onde os sinais analíticos (espectros) foram utilizados para a construção da matriz **X**, contendo as variáveis independentes. A matriz **Y** foi construída com os dados obtidos pelas análises químicas de referência, que são as variáveis dependentes. A aplicação do PLS nas matrizes **X** e **Y** foi realizada para obtenção da correlação entre os espectros e os dados de qualidade dos frutos.

A aplicação do método de PLS resulta em valores que possibilitam a avaliação da precisão e aplicabilidade dos modelos construídos. Esses resultados são: coeficientes de correlação de Pearson (*r*) da calibração (*r<sub>cal</sub>*), validação (*r<sub>val</sub>*), assim como, os erros quadráticos médios da calibração (RMSEC) e validação (RMSEV).

## 3. Resultados e Discussão

Para avaliar a precisão e aplicabilidade de um modelo de predição é necessário avaliar alguns índices como: erros médios da calibração, validação interna e externa; coeficientes de correlação de Pearson da calibração, validação interna e externa, número de fatores utilizados, dentre outros. Onde modelos com maior aplicabilidade são aqueles com menores erros e forte correlação. Em relação ao coeficiente de correlação de Pearson, tem-se que valores entre 0,50 e 0,70 são considerados moderados e modelos com valores de coeficiente de correlação acima de 0,70 são considerados modelos com forte correlação entre os sinais analíticos (espectros) e valores de referência (KOWALSKI e SEASHOLTZ, 1991).

Na tabela 1 estão os valores que possibilitam a avaliação da performance dos modelos PLS desenvolvidos. O modelo PLS desenvolvido para SS apresentou forte correlação, 0,76,

Tabela 1. Resultados obtidos com os modelos PLS para predição de SS e pH dos tomates na calibração e validação interna.

Parâmetro	Processamento	Calibração e validação interna				
		Fator	RMSEC	<i>r<sub>cal</sub></i>	RMSEV	<i>r<sub>val</sub></i>
SS (° BRIX)	Centralização na média, Normalização e suavização	10	0,11	0,84	0,13	0,76

# SS: sólidos solúveis; RMSEC: erros quadráticos médios da calibração ; RMSEV: erros quadráticos médios da validação ; *r<sub>cal</sub>*: coeficiente de correlação de Pearson da calibração; *r<sub>val</sub>*: coeficiente de correlação de Pearson da validação.

Os gráficos da relação entre os valores de SS medidos pelas técnicas analíticas de referência e os valores preditos pelo modelo espectroscópicos, na etapa de validação interna, está representado na figura 1.

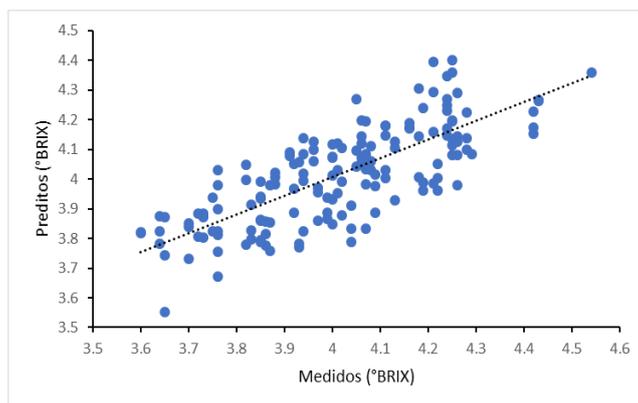


Figura 1. Gráfico dos valores medidos pelas análises de referência e preditos pelos sinais analíticos pelo modelo PLS-MIR para SS.

Na figura 2 é possível observar as diferenças de intensidade das bandas de absorção em espectros de tomate com alto teor de SS (4.77 °BRIX) e aqueles com SS mais baixo (3.52 °BRIX).

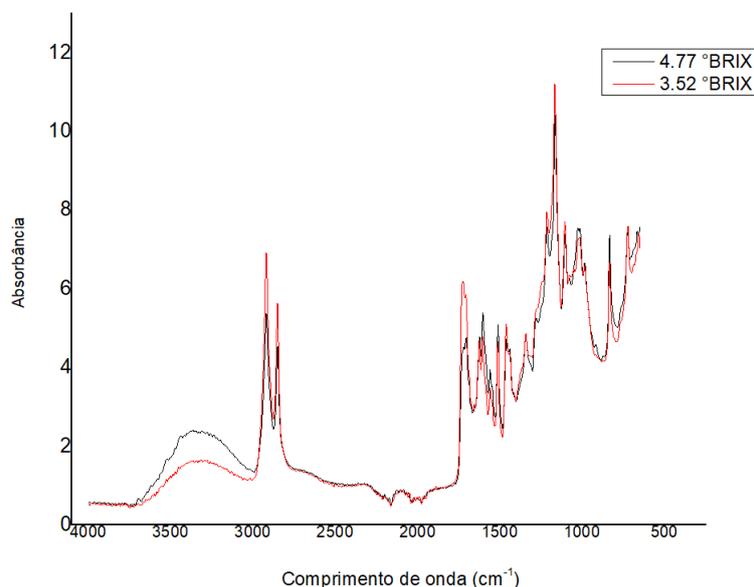


Figura 2. Espectros de reflectância no infravermelho médio de duas amostras de tomate distintas.

#### 4. Conclusões

O modelo PLS desenvolvido apresentou valores adequados de coeficiente de correlação e baixo erro na predição de sólidos solúveis.

#### Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado fomentada.

#### Referências

- EMBRAPA HORTALIÇAS (2013) ‘ Sistemas de Produção’ Versão eletrônica. Acessado: <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br> [Maio, 2018]
- FAO, 2017. Faostat Agriculture Data. Food and Agriculture Organization. Disponível em: <http://faostat.fao.org> [Acessado maio 10, 2017].
- BORGUINI, R. G., OETTERER, M., SILVA, M. V. Qualidade nutricional de hortaliças orgânicas. Boletim da SBCTA, v. 37, n. 1, p. 28-35, 2003.
- CHITARRA, M.I.F. e CHITARRA, A.B., 2005. Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio 2a EDIÇÃO. Lavras: FAEPE, ed., 2005.

- AJAVI, A.A and OLASEHINDE, I. G. 2009. Studies on the pH and protein content of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) fruits deteriorated by *Aspergillus niger*. *Sci. Res. and Essay*. v.4 n.3. pp. 185-187.
- BORBA, K. R., SAPELLI, K. S., SPRICIGO, P., FERREIRA, M. D. (2017) 'Near Infrared Spectroscopy Sugar Quantification in Intact Orange' *Citrus Research & Technology* v. 38, pp. 1-7.
- DUFOUR, É., 2009. Principles of Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*.
- HUANG, H. et al., 2008. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. *Journal of Food Engineering*, 87(3), pp.303–313.
- HUANG, Y., RASCO, B.A. & CAVINATO, A.G., 2009. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*, pp.355–375.
- KADER, A.A., 2002. Postharvest Technology of Horticultural Crops trird., University of California. *Agriculture ans Natural Resources*.
- MACLEOD, R.F., KADER, A.A., MORRIS, L.L., 1976. Damage to fresn tomatoes can be reduced. (December), pp.10–12.
- GIORDANO, L.B. de & C.S.C, R., 2000. Origem. Botânica e Composição Química do fruto. *Tomate para processamento industrial*, pp.12–17.
- PEDRO, A.M.K., FERREIRA, M.M.C. 2007. Simultaneously calibrating solids , sugars and acidity of tomato products using PLS2 and NIR spectroscopy. , 595, pp.221–227.
- SUN, D.W. et al. (2009) 'Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control', *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*, pp. 355–375.
- TAVARES, C.A. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B., 1993. Carotenoid Composition of Brazilian Tomatoes and Tomato Products. *LWT - Food Science and Technology*, 27.
- NICOLAI, B.M. et al., 2014. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality. *Annual review of food science and technology*, 5, pp.285–312.
- SUBRAMANIAN, A., RODRIGUEZ-SAONA, L.E. 2009. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.