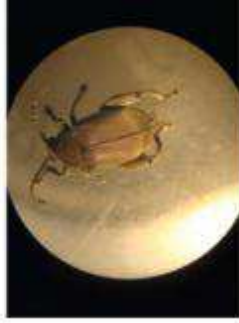


Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Integer ut turpis at augue molestie fringilla eu vel lectus. Aenean id urna est, vitae elementum libero. Nulla tristique diam ut dolor commodo cursus bibendum massa dictum. Integer a lacus eu nulla ornare blandit. Curabitur id quam velit. Sed sapien justo, posuere id ornare non, auctor eget purus. Nunc tincidunt mi est. Proin cursus quam non quam lobortis ac tristique nunc elementum. Aliquam quam neque, pellentesque id accumsan a, suscipit a eros. Mauris elementum gravida nisl et placerat. Morbi malesuada ante ut eros dapibus venenatis.

TECNOLOGIAS PARA INOVAÇÃO NAS CADEIAS EUTERPE



José Dalton Cruz Pessoa
Gustavo Henrique de Almeida Teixeira
Editores

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

TECNOLOGIAS PARA INOVAÇÃO NAS CADEIAS EUTERPE

Editores

José Dalton Cruz Pessoa

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

Embrapa
Brasília, DF
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 2107 2800

Fax: (16) 2107 2902

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Instrumentação

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: *João de Mendonça Naimé*

Membros: *Débora Marcondes Bastos Pereira Mitori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter*

Gouvea, Valéria de Fátima Cardoso.

Membro Suplente: *Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior*

Revisor editorial: *Valéria de Fátima Cardoso*

Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*

Tratamento de ilustrações: *Gráfica Suprema*

Capa: *José Dalton Cruz Pessoa*

Editoração eletrônica: *Gráfica Suprema*

1ª edição

1ª impressão (2012): 300 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)

Embrapa Instrumentação

T255 Tecnologias para inovação nas cadeias eutérpe / José Dalton Cruz Pessoa, Gustavo Henrique de Almeida

Teixeira editores. -- Brasília, DF : Embrapa, 2012.

343 p. ; 16 cm x 23 cm.

ISBN: 978-85-7035-089-3

1. Açaí. 2. Tecnologia de alimento. 3. Processamento. I. Pessoa, José Dalton Cruz. II. Teixeira, Gustavo Henrique de Almeida. III. Embrapa Instrumentação.

CDD 21 ED. 634.9745

664.8046

© Embrapa 2012

AUTORES

Ádina Lima de Santana

Engenharia de alimentos, graduação
Mestranda em Engenharia Química pela UFPA
adina_santana@hotmail.com

Alan Ribeiro dos Reis

Engenharia mecânica, mestrado
Docente do Centro Universitário Herminio Ometto de Araras, Araras - SP
alan_sz5@yahoo.com.br

Alessandra Ferraiolo Nogueira Domingues

Engenharia química, doutorado
Pesquisador da Embrapa Amazônia Oriental, Belém - PA
ferraiolo@cpatu.embrapa.br

André Colson Schwob

Engenharia mecânica, bacharelado
Sócio diretor da NUFruits do Brasil, Belém - PA
andre.schwob@gmail.com

Antônio Cordeiro de Santana

Engenharia agrônômica, doutorado
Professor Associado IV da Universidade Federal Rural da Amazônia
acsantana@superig.com.br

Carlos Triveño Rios

Engenharia metalúrgica, doutorado
Professor Adjunto da Universidade Federal do ABC, Santo André - SP
carlos.triveno@ufabc.edu.br

Cristiane Sanchez Farinas

Engenharia química, doutorado
Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP
cristiane@cnpdia.embrapa.br

6. ANÁLISES DA BEBIDA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Sandra Maria Leandro Koizimi
José Dalton Cruz Pessoa
Gustavo Henrique de Almeida Teixeira
Luís Carlos Trevelin

INTRODUÇÃO

A agroindústria brasileira vem se destacando como um segmento de grande importância por movimentar e agregar valor a vários setores da economia. O subsetor das frutas tropicais reúne inúmeras oportunidades de expansão econômica, por estar fortemente relacionado ao mercado consumidor nacional e internacional.

Nesse contexto, o processamento e a industrialização de frutas tropicais visam agregar valor nestes produtos e ofertá-los com qualidade para aos consumidores. Além disso, estes processos permitem a acessibilidade e praticidade de consumo, principalmente para as frutas que não são comercializadas *in natura*, uma vez que a industrialização possibilita a utilização da produção excedente durante a safra e sua disponibilização na forma de produtos processados na entressafra, diminuindo os impactos ocasionados pela sazonalidade.

Em sua grande parte, os frutos do açaizeiro (*Euterpe Oleracea Mart*) não são comercializados *in natura*, devido à alta perecibilidade. Ademais, sua polpa totaliza apenas cerca de 15% do fruto, e o caroço corresponde a 85% da massa total (Figura 1).

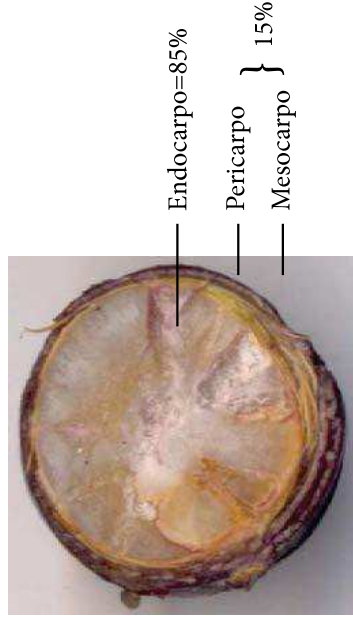


Figura 1. Corte transversal de um fruto de açaizeiro. Diâmetro do fruto: 15mm.

De modo geral, a principal utilização dos frutos do açaizeiro visa a obtenção da bebida de açai, um produto não fermentado, não concentrado, com um teor mínimo de sólidos totais, e com a adição de água. O teor de sólidos totais é o principal aspecto tecnológico utilizado para a determinação da qualidade da bebida de açai. Este teor corresponde à massa relativa de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas na polpa, cujo valor pode ser obtido por secagem em estufa à baixa temperatura. Porém, a sua determinação, principalmente utilizando o método de referência que faz uso de estufas, é demorada e trabalhosa, o que em operações industriais pode prejudicar o controle das especificações do produto.

Uma alternativa é a utilização de técnicas de medida em tempo real como a espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy* - NIR). Esta técnica vem sendo utilizada com bastante sucesso em outros processos industriais, tendo como vantagens a sua natureza não destrutiva, não invasiva, mínima manipulação das amostras e a rapidez nas análises. Em relação às frutas, a espectroscopia NIR vem sendo aplicada em diversos frutos para aferir a qualidade, maturação, bem como estimar a colheita (PEIRS et al., 2005), detectar a adulteração em alguns dos seus componentes (REID et al., 2006) e calibração de frutas (WALSH, 2005). Estes aspectos tornam esse método uma tecnologia com potencialidades para estimar inúmeros atributos em análises de alimentos.

Para exemplificar as potencialidades dessa técnica no controle de qualidade de bebidas de açai, serão demonstrados os resultados oriundos do desenvolvimento de um modelo

de calibração utilizando a espectroscopia NIR e o método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* - PLS) para quantificar o teor de sólidos totais nesta bebida.

Para isso, o presente capítulo foi organizado em quatro seções, ou seja, a primeira descreve a classificação mercadológica da bebida de açai, a segunda apresenta a teoria da espectroscopia no infravermelho próximo, a terceira descreve e analisa os resultados obtidos e a última seção apresenta as considerações finais sobre os resultados no modelo de calibração para estimar o teor de sólidos totais na bebida de açai. Vale destacar que estas seções foram originalmente apresentadas na dissertação de mestrado intitulada “Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açai” (KOIZIMI, 2011).

CLASSIFICAÇÃO MERCADOLÓGICA DA BEBIDA DE AÇAÍ

O teor de sólidos totais é de grande importância tanto para o consumo de produtos *in natura* como para o processamento industrial de frutos, visto que elevados teores desses constituintes na matéria-prima implicam em redução na adição de açúcares, menor tempo de evaporação da água e maior rendimento do produto (PINHEIRO et al., 1984). Conforme a Instrução Normativa nº. 1 de 7 de janeiro de 2000 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), a polpa de fruta destinada ao consumo como bebida de açai (BRASIL, 2000) é classificada em:

- a) Açai grosso ou especial (tipo A): apresenta acima de 14% de sólidos totais, com aparência muito densa;
- b) Açai médio ou regular (tipo B): apresenta de 11% a 14% de sólidos totais, com aparência densa;
- c) Açai fino ou popular (tipo C): apresenta de 8% a 11% de sólidos totais, com aparência pouco densa.

Segundo o MAPA, a ampliação do escopo da Comissão do *Codex Alimentarius* (CAC) sobre frutas e hortaliças processadas não tem endosso para elaborar padrões de sucos e néctares de frutas. O Brasil pretende apresentar uma proposta de trabalho e/ou norma sobre o açai. Contudo, caso a proposta seja aceita pelo *Codex Committee on Processed Fruits and Vegetables* (CCPFV), estima-se a ampliação do escopo junto ao CAC a partir de novembro de 2013 (KOIZIMI, 2011).

ESPECTROSCÓPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia é todo e qualquer processo de investigação das propriedades da matéria através da sua interação com a radiação eletromagnética em uma frequência específica, dando-nos informações valiosas sobre a estrutura físico-química da amostra (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978).

Encontram-se na Tabela 1 os limites aproximados para a região espectral no infravermelho próximo.

Tabela 1. Regiões espectrais no infravermelho próximo (NIR).

Região	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Região em comprimento de onda (λ), mm	Região em comprimento de onda (λ), μm	Região de frequência (ν), Hz
NIR	12.800 a 4.000	780 a 2.500	0,78 a 2,5	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2005).

O espectro NIR é composto por picos de ondas individuais que variam conforme o material analisado. Pode-se interpretá-lo através do conceito de que as ligações entre os átomos não são conexões estáticas, vibram o tempo todo, provocando compressão e estiramento das moléculas, com frequências específicas que podem ser descritas por leis físicas como a lei de Hooke, descrita na Equação 1 (BOKOBZA, 1998):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Onde:

K constante de força
 μ massa reduzida

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

Onde: m e M são as massas dos átomos envolvidos

Por sua vez, a mecânica quântica impõe restrições dos níveis energéticos e determina quais vibrações são praticáveis. Partindo desse princípio, os níveis de energia vibracionais são definidos por meio da Equação 2 (BOKOBZA, 1998):

$$E_v = \left(x + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

Equação 2

Onde: E_v energia vibracional
 X número quântico vibracional
 ν frequência de vibração fundamental
 h constante de Planck.

Dessa forma, como todo material analisado é constituído por inúmeros compostos, com várias ligações capazes de absorver os diferentes comprimentos de onda, forma-se um espectro de absorção com diferentes picos que são específicos da amostra.

Os métodos estatísticos multivariados são essenciais para extrair a maioria das informações úteis do espectro NIR (NICOLAÏ et al., 2007a). Apenas um espectro NIR, com um único comprimento de onda, não é suficiente para construir uma calibração para quantificar um determinado composto presente nos frutos, uma vez que a presença deste composto se revela em diferentes partes do mesmo espectro.

A calibração multivariada é uma das subáreas mais importantes da quimiometria, pois permite estimar com precisão o valor da propriedade desejada. Além disso, permite a redução e/ou eliminação de amostras ao correlacionar variáveis através de um modelo matemático. Pode ser dividida em duas etapas consecutivas:

1. Modelagem: estabelece uma relação entre o sinal medido e a propriedade da amostra que se deseja quantificar;
2. Validação: assegura que o modelo reflète o comportamento do analito.

O modelo de calibração pode ser desenvolvido por vários métodos, a escolha só depende do conjunto de dados. Esses dados são obtidos e validados pela utilização de dois conjuntos de amostras heterogêneas e independentes, onde um dos conjuntos é usado para definir o modelo e o outro, denominado validação, é utilizado para estimar e avaliar a capacidade do modelo.

Para cada espécie e variedade de fruteiras é necessário um novo modelo de calibração, levando em consideração diferentes pomares, sistemas de produção (PEIRS et al., 2002), regiões, safra, entressafra e condições de conservação (REITA et al., 2008). Para que o modelo seja robusto, o conjunto de dados a ser usado deve incluir a variabilidade natural da variável de interesse e seus valores extremos (PASQUINI, 2003).

O método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) caracteriza-se pela relação entre as variáveis medidas, determinadas pelos métodos de referência. As concentrações são modeladas conforme a Equação 3 (FERREIRA et al., 1999):

$$\hat{y} = X\hat{b}$$

Equação 3

Onde: \hat{y} vetor de concentrações (n amostras x 1)

X matriz das variáveis medidas (n amostras por m variáveis)
 \hat{b} vetor que contém os coeficientes do modelo (n variáveis x 1)

A equação 3 pode ser usada para modelar a relação entre múltiplos analitos de interesse (diferentes vetores \hat{Y}) e a mesma matriz resposta (X) usando diferentes coeficientes do modelo (BEEBE, 1998).

Determina-se o vetor \hat{b} pela resolução da equação $\hat{b} = (X'X)^{-1}X'\hat{Y}$, e a chave para a resolução desse vetor está na inversão da matriz ($X'X$). Caracteriza-se por ser uma matriz quadrada com número de linhas e colunas iguais ao número de variáveis medidas.

Para ser possível a inversão, torna-se necessário um número de amostras no conjunto de calibração maior ou igual ao número de variáveis. Porém, geralmente o que ocorre em sistemas analíticos é um número de variáveis maior que o número de amostras, ou ainda, um número grande de variáveis altamente correlacionadas, tornando a matriz inversível (BEEBE, 1998).

DESENVOLVIMENTO DO MODELO PLS PARA DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

AMOSTRAS

No ano de 2010, foram adquiridas bebidas congeladas de açaí de dois fornecedores do Nordeste Paraense nos meses de fevereiro, abril, maio, junho, julho, agosto, setembro, outubro, novembro e dezembro. As bebidas foram individualmente liofilizadas por 96 horas, através do liofilizador EZ-DRY (modelo EZ550R, FTS Systems, Stone Ridge, Nova York) e mantidas a -20°C, no Laboratório de Inovação em Pós-colheita (LIPCo) da Embrapa Instrumentação Agropecuária (Embrapa-CNPDIA), no município de São Carlos, SP.

Reconstituição da bebida

As amostras liofilizadas relativas a cada mês foram pesadas (1 g) visando a reconstituição da bebida para os seguintes teores de matéria seca em porcentagem (m/v): 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7% e 6%.

Os teores de sólidos totais (TST) foram obtidos pela adição de água destilada, de acordo com a Equação 4:

$$D = \left(\frac{(A * 100) - (C * A)}{C} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

A massa de açaí liofilizado em gramas

C concentração de TST

Dessa forma, foram obtidas as respectivas diluições para 1 g de açaí liofilizado (Tabela 2).

Tabela 2. Sólidos totais e diluições para 1 grama de açaí.

TST (%)	Volume de água em mL
16	5,25
15	5,67
14	6,14
13	6,69
12	7,33
11	8,09
10	9,00
9	10,11
8	11,50
7	13,29
6	15,67

Para a reconstituição da bebida, cada amostra permaneceu sob agitação (agitador magnético Fisatom, modelo 752, São Paulo, Brasil), com rotação fixa de 180 rotações por minuto (RPM), durante 2 minutos.

Obtenção dos espectros NIR

Para cada amostra reconstituída, colocou-se 4 mL de bebida em um porta amostra de vidro cilíndrico, com diâmetro interno de 12,75 mm para a obtenção dos espectros NIR. Os espectros foram coletados no modo de reflectância difusa, utilizando-se o espectrofotômetro com transformada de Fourier FT- NIR (Figura 2), modelo Spectrum 100N (PerkinElmer, Shelton, Estados Unidos). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 10.000 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e 64 varreduras.



Foto: Sandra Koizumi

Figura 2. Espectrofotômetro FT - NIR, modelo Spectrum 100N, PerkinElmer.

Determinação da matéria seca

Após a obtenção dos espectros NIR, pesou-se o volume das amostras antes destas serem submetidas à secagem em estufa de esterilização (FANEM*, modelo 315 SE, São Paulo, Brasil), à temperatura entre 50° e 60°C por 36 horas. Essa temperatura é muito baixa para a determinação de umidade.

Pesou-se cada amostra, em temperatura ambiente, e calculou-se o teor de matéria seca (MS). Para isso, foi utilizado o método de referência da A.O.A.C. (1998, 925.23), conforme a Equação 5:

$$MS = \left(\frac{E - B}{T - B} \right) * 100$$

Equação 5

Onde:

E massa da amostra seca em gramas, após estufa

B massa do béquer, em gramas

T massa total amostra, em gramas, antes estufa

Análise Estatística

Pré-processamento dos sinais: os espectros foram submetidos à técnica de pré-processamento denominada variação normal padrão (SNV), com o objetivo de corrigir os efeitos relativos aos espalhamentos de luz. Utilizou-se um filtro para suavização dos espectros, smoothing SG com 15 pontos na janela, para minimizar o ruído espectral. O pré-processamento foi realizado com o auxílio do programa Unscrambler® versão 10.0.1 (CAMO, Oslo, Noruega). Os pré-tratamentos foram avaliados pelos seguintes elementos estatísticos: raízes quadradas dos erros padrões médios para o conjunto de calibração (RMSEC) e predição (RMSEP), além do coeficiente de determinação (R²).

Técnicas quimiométricas: para a construção do modelo de calibração, relacionaram-se dois grupos de dados (X e Y), onde a matriz X, de dimensão *n* e *m*, continha as respostas instrumentais, e o vetor Y, com dimensão *n*, armazenou o valor do teor de sólidos totais de cada amostra (MARTENS; NAEs, 1993).

Regressão de mínimos quadrados parciais (PLS): por meio de combinações lineares dos dados espectrofotométricos (matriz X) e dos dados de referência (matriz Y), se obteve o número de variáveis latentes (VL) necessárias para correlacionar os espectros e o teor de sólidos totais. Utilizou-se para a construção do modelo de calibração um número de variáveis latentes que proporcionou o menor erro possível de previsão. Na modelagem PLS, tanto a matriz das variáveis independentes (X), como o vetor das variáveis dependentes (Y)

foram representados pelos escores e pesos conforme as Equações 6 e 7:

$$X = TP + E$$

Equação 6

$$Y = UQ + F$$

Equação 7

Onde:

X matriz de respostas instrumentais

Y vetor de TST

T e U escores de X e Y, respectivamente

P e Q *loadings* de X e Y, respectivamente

E e F resíduos (variáveis latentes eliminadas)

A relação entre as duas matrizes pode ser obtida correlacionando-se os escores de X e de Y, conforme a Equação 8:

$$U = bT + e$$

Equação 8

Onde:

b coeficiente de regressão

T vetor com as concentrações do teor de sólidos totais

e vetor com os erros do modelo.

A decomposição foi feita utilizando o algoritmo NIPALS (Non-Iterative Partial Least Squares), que corresponde a uma extensão do PLS para análise de dados multivariados, onde os valores de escores foram relacionados com os "loadings" para cada componente.

Acurácia modelo: para determinar o número de Variáveis Latentes utilizadas no modelo e avaliar os erros de previsão, foi feita uma validação cruzada no conjunto de calibração, ou seja, uma amostra do conjunto de calibração foi separada, o modelo foi construído com os dados restantes e estimou-se o valor de sólidos totais. Esse processo foi repetido até que todas as amostras de calibração fossem usadas para validação. Em paralelo, realizou-se a validação com um conjunto de amostras externas. Para verificar o desempenho dos modelos de calibração, foram calculados os erros de validação cruzada RMSEC, "root mean square error of cross-validation", e de predição RMSEP, "root mean square error of prediction", conforme a Equação 9 (BEEBE et al., 1998):

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_p}}$$

Equação 9

Onde:

\hat{y}_i valor previsto pelo modelo multivariado

y_i valor referência

n_p número de amostras no conjunto de validação.

Utilizou-se também o coeficiente de determinação (R^2), pois este valor representa a proporção da variância explicada pela variável de resposta no grupo de calibração (R_c^2) e predição (R_p^2) (NICOLAÏ et al., 2007b).

Validação externa: foram utilizadas 42 amostras, não utilizadas no conjunto de calibração, de diferentes meses e fabricantes, para avaliar a capacidade de predição do modelo desenvolvido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como as bebidas de açaí apresentam grande variação no teor de sólidos totais, foi necessário liofilizar as amostras para fazer uma padronização na reconstrução das bebidas com os TST desejados. Durante o ciclo de liofilização, na secagem primária, removeram-se os cristais de gelo por sublimação, enquanto na secagem secundária a água foi eliminada por desorção. Ao final da secagem primária, o conteúdo de umidade residual da amostra ficou em torno de 10 a 15%, e após a secagem secundária o mesmo conteúdo chegou a níveis abaixo de 3% (TATTINI JUNIOR, 2008).

Para aumentar a confiabilidade dos modelos de calibração e validação, utilizou-se o critério de reconstruir as bebidas de açaí, para cada mês, em dois percentuais abaixo e acima, respectivamente 6% e 16%, da faixa de classificação do produto estabelecido pelo MAPA, que corresponde ao intervalo entre 8% a 14% de TST. Na Figura 3, encontram-se os espectros de reflectância difusa das bebidas de açaí reconstituídas, utilizadas no modelo de calibração.

Ao se analisar a Figura 3, são observadas algumas regiões espectrais importantes, que podem ser atribuídas aos grupos funcionais. Nos espectros NIR apresentados na figura 3, evidenciam-se principalmente as regiões onde as moléculas de água estão presentes (4.550 a 5.350 cm^{-1}), bem como as regiões de sobreposição de bandas -OH (6.150 a 7.500 cm^{-1}) e seus sobretons.

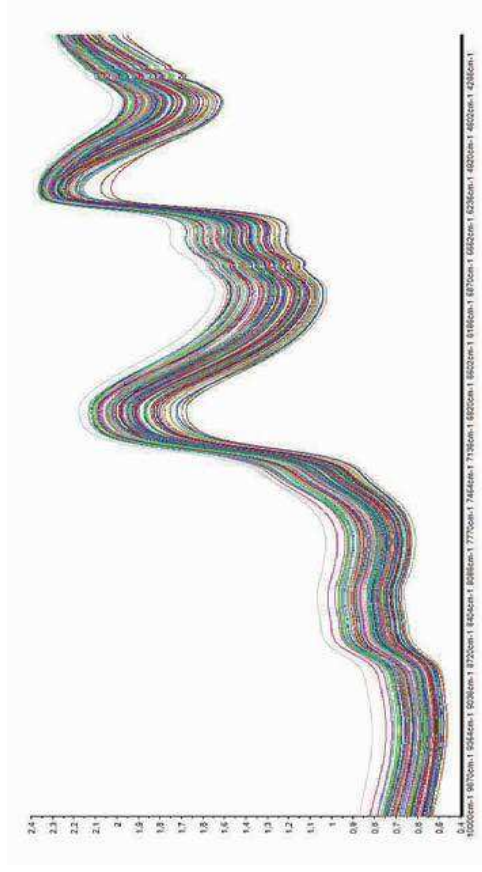


Figura 3. Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) das bebidas de açaí reconstituídas, na faixa de espectral de 4.000 a 10.000 cm^{-1} .

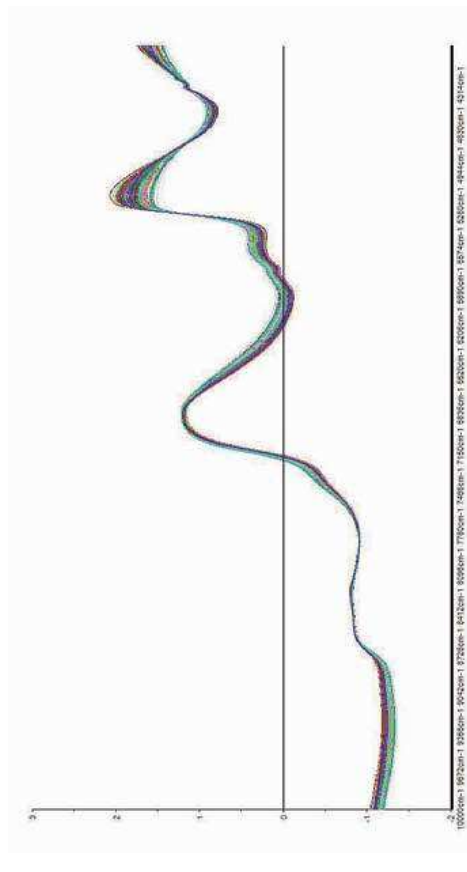


Figura 4. Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) das bebidas de açaí, após o pré-tratamento com a Variação Normal Padrão (SNV).

Os efeitos de espalhamento da radiação dos espectros (Figura 4) foram reduzidos por meio do pré-tratamento com a Variação Normal Padrão (SNV), pois uma das principais fontes de erro encontradas em determinações quantitativas com o uso da NIRS decorre do espalhamento de luz (MELLO, 1988).

Após o pré-processamento dos dados, os mesmos foram submetidos à análise pelo método PLS (Figura 5). Na Figura 5, os pontos vermelhos representam as amostras de bebida reconstituída que foi analisada, ou seja, um espectro. Ao todo, esses pontos vermelhos totalizam 95 amostras ou "elements". Obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,93, valor considerado altamente satisfatório. Foi necessária a utilização de 6 variáveis latentes para a construção do modelo de calibração.

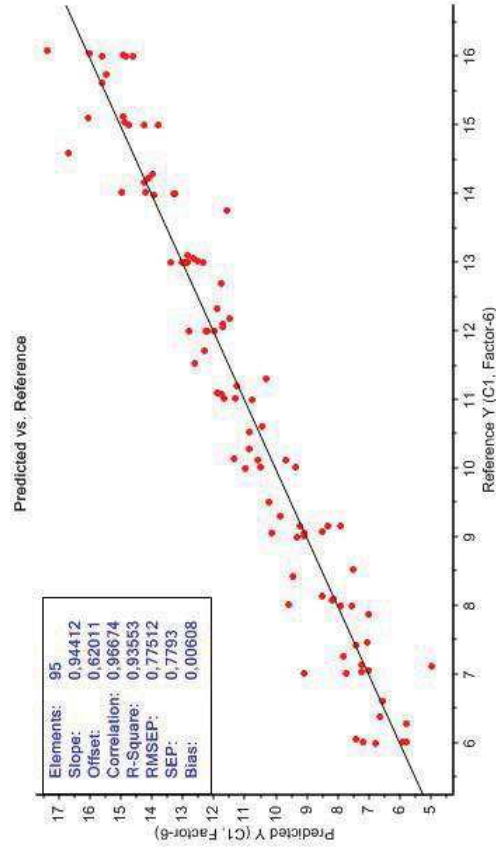


Figura 5. Resultado final do modelo PLS para Validação Cruzada (interna) obtido com as amostras das bebidas reconstituídas.

Através do gráfico de dispersão (Figura 6), é possível visualizar os escores das Variáveis Latentes (VL ou PCs), o que permite um agrupamento das amostras das bebidas de açaí reconstituídas. A primeira componente principal (PC1) explicou 95% da variabilidade total e pode ser interpretada como uma média entre as variáveis com maior coeficiente na combinação linear, determinando assim a direção de máxima variância. A PC1 também explica 87% do TST. A segunda componente principal (PC2) explica 2% da variabilidade total, ou seja, juntas determinam 97% da variância. A PC2 também explica 3% do TST, ou seja, a combinação das duas componentes principais explicaram 90% do TST.

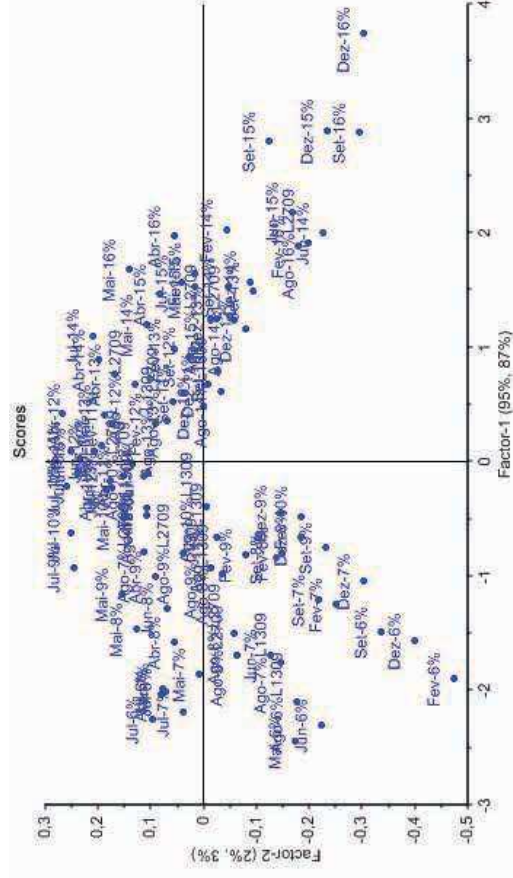


Figura 6. Escores nos dois primeiros componentes principais obtidos para todas as amostras empregadas na confecção do modelo PLS otimizado.

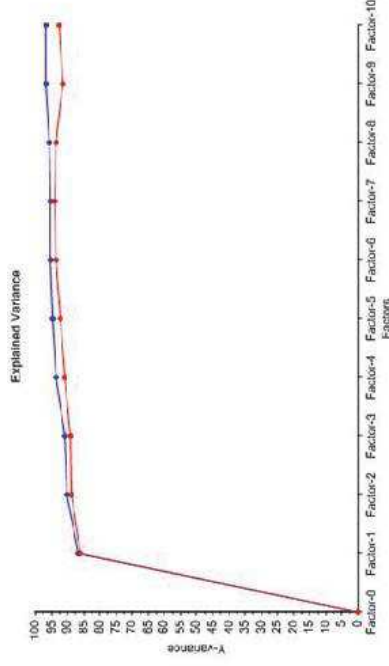


Figura 7. Gráfico de variância explicada de Y (TST) em função das variáveis latentes ou fatores incluídos no modelo.

Na Figura 7, pode ser observada a variância de Y (TST) em função das VL ou fatores incluídos no modelo. A linha azul representa a calibração e a linha vermelha representa a validação cruzada (20 segmentos). Observa-se que as variâncias não diferem significativamente entre si, isso significa que o modelo descreve bem os dados (variância de validação).

Após a obtenção do modelo PLS com as amostras de calibração, foi feita a validação externa com a utilização de 42 amostras não utilizadas no conjunto de calibração. O modelo apresentou boa capacidade de predição ($R^2 = 0,95$) com um RMSEP de 0,95% (Figura 8).

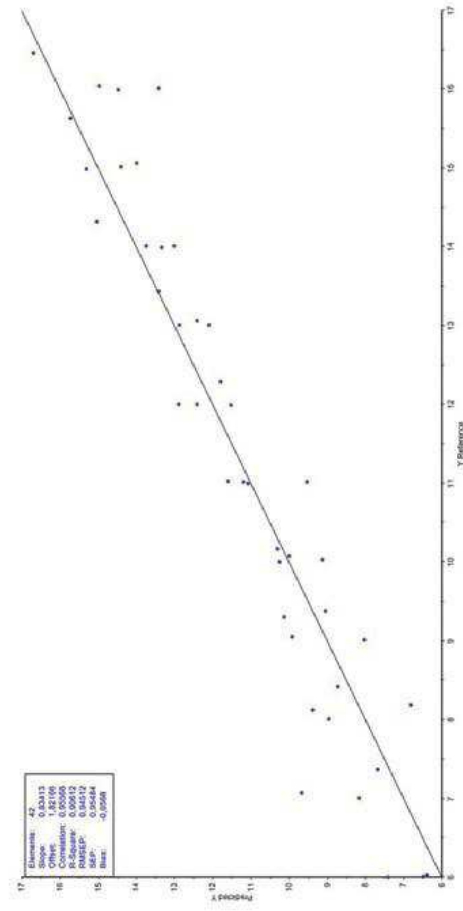


Figura 8. Validação externa do modelo PLS otimizado.

Conforme anteriormente relatado, a Instrução Normativa nº. 1, de 7 de janeiro de 2000, do MAPA (BRASIL, 2000), estabelece que a bebida de açaí é classificada, além de outros parâmetros, de acordo com o teor de sólidos totais. Esta classificação tem uma variação de 3% para o açaí fino ou popular (tipo C), 8% a 11%, e para o açaí médio ou regular (tipo B), 11% a 14%. Já o açaí grosso ou especial (tipo A) o teor de sólidos totais deve ser maior que 14%.

Desta forma, com o erro encontrado (RMESP de 0,95%), é possível determinar o teor de sólidos totais em bebidas de açaí com bastante precisão (Tabela 3).

Tabela 3. Valores previstos de TST em bebidas de açaí, para as amostras de validação externa empregando-se o modelo PLS otimizado.

Amostra	NIRS (%)	Estufa (%)	Dif
1	6,3814	6,0282	0,3532
2	7,4058	6,0001	1,4057
3	6,4839	6,0049	0,4790
4	9,6581	7,0699	2,5882
5	8,1582	7,0041	1,1541
6	7,6729	7,3694	0,3035
7	6,8109	8,1836	-1,3727
8	8,9552	8,0056	0,9496
9	9,3846	8,1181	1,2665
10	8,7126	8,4233	0,2893
11	8,0249	9,0168	-0,9919
12	9,0415	9,3748	-0,3333
13	9,9171	9,0519	0,8652
14	10,1364	9,3046	0,8318
15	9,1302	10,0315	-0,9013
16	10,3100	10,1731	0,1369
17	10,2393	10,0043	0,2350
18	9,9916	10,0790	-0,0874
19	9,5303	11,0177	-1,4874
20	11,5933	11,0226	0,5707
21	11,0720	11,0021	0,0699

Continua...

Tabela 3. Continuação.

Amostra	NIRS (%)	Estufa (%)	Dif
22	11,1891	11,0159	0,1732
23	11,5277	11,9923	-0,4646
24	12,4035	12,0047	0,3988
25	12,8862	12,0019	0,8843
26	11,7852	12,2902	-0,5050
27	12,3993	13,0631	-0,6638
28	12,0968	13,0038	-0,9070
29	12,8847	13,0037	-0,1190
30	13,4074	13,4367	-0,0293
31	13,7346	14,0090	-0,2744
32	13,0075	14,0126	-1,0051
33	13,3273	13,9975	-0,6702
34	15,0309	14,3226	0,7083
35	14,3978	15,0140	-0,6162
36	13,9801	15,0620	-1,0819
37	15,3014	14,9908	0,3106
38	15,7337	15,6275	0,1062
39	14,4791	15,9950	-1,5159
40	14,9752	16,0414	-1,0662
41	13,4199	16,0094	-2,5895
42	16,6936	16,4658	0,2278

O modelo foi capaz de prever valores acima dos de referência (estufa) em 22 eventos, e valores abaixo nos demais em 20 eventos do espaço amostral. Ou seja, o modelo prevê valores acima ou abaixo da referência em aproximadamente 50% dos casos. A menor diferença em valores absolutos foi de 0,0293% para a amostra 30, e a maior foi -2,5895%, para a amostra 41.

Classificando os dados por número de ocorrência em intervalos de 0,5%, obteve-se o gráfico da Figura 9, onde pode-se observar que o intervalo com maior número de ocorrências (29%) é entre zero e 0,5%. Do gráfico, obtém-se também que em 43% das vezes a diferença entre o modelo e a estufa estará no intervalo entre -0,5% e -0,5%.

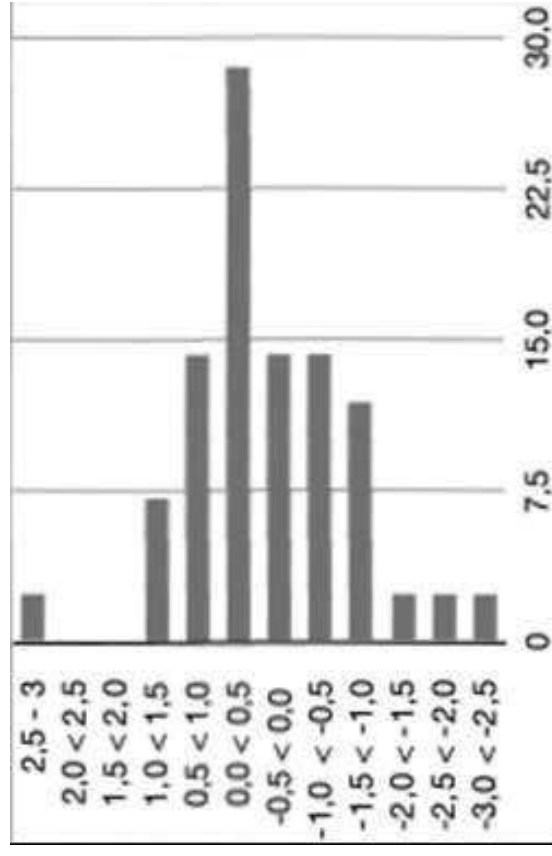


Figura 9. Percentual de ocorrência da Dif (diferença entre o valor previsto pelo modelo e o obtido pelo método gravimétrico), indicado nos valores verticais, e os intervalos indicados no eixo horizontal.

Considerando o número relativamente pequeno de amostras usadas para construção dessa primeira versão do modelo, os resultados sugerem que a Espectroscopia de Infravermelho Próxima pode ser uma opção viável ao controle do TST em tempo quase real nas plantas de processamento do açaí e similares. Com o refinamento do modelo (aumentando e melhor especificando a base de dados), e padronizando os procedimentos, a diferença entre o modelo e o método gravimétrico tende a diminuir consideravelmente, aumentando a vantagem de se usar a técnica espectrométrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de o modelo desenvolvido ter apresentado boa capacidade de predição do teor de sólidos totais em bebidas de açaí, há a necessidade de se incorporar ao mesmo espectros de bebidas oriundas de diferentes processadores, locais e épocas de colheita, para reduzir os valores RMSEP e melhorar a acurácia e a capacidade de predição do modelo.

Referências

- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: A Wiley-Interscience, 1998.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000.
- BOKOBZA, L. Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 6, n. 1, p. 3-17, 1998.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy: and Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1978.
- KOIZIMI, S. M. L. **Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açaí**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- MELLO, C. A. **Redes neurais e técnicas de pré-processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo**. 147 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.
- NICOLAI, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 46, p. 99-118, 2007a.
- NICOLAI, B. M.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, Amsterdam, v. 85, p. 243-252, 2007b.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- PEIRS, A.; SCHEERLINCK, N.; TOUCHANT, K.; NICOLAI, B. M. Comparison of Fourier Transform and Dispersive Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Apple Quality Measurements. **Biosystems Engineering**, London, v. 81, n. 3, p. 305-311, 2002.

7.

MICROFILTRAÇÃO DE POLPA DE AÇAÍ

Renata Natsumi Haneda
Rita Margarete Donato Machado
Sergio Rodrigues Fontes

- PEIRS, A.; SCHENK, A.; NICOLAÏ, B. M. Effect of natural variability among apples on the accuracy of VIS-NIR calibration models for optimal harvest date predictions. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 35, p. 1-13, 2005.
- PINHEIRO, R. V. R.; MARTELETO, L. O.; SOUZA, A. C. G. de; CASALI, W. W. D.; CONDE, A. R. Produtividade e qualidade dos frutos de dez variedades de goiaba, em Visconde do Rio Branco, Minas Gerais, visando ao consumo ao natural e à industrialização. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 31, p. 360-387, 1984.
- REID, L. M.; O'DONNELL, C. P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, p. 344-353, 2006.
- REITA, J.; PEANO, C.; SARANWONG, S.; KAWANO, S. An evaluating technique for variety compatibility of fruit applied to a near infrared Brix calibration system: a case study using Brix calibration for nectarines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 16, p. 83-89, 2008.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. N. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- TATTINI JUNIOR, V. **Etapas críticas na liofilização do pericárdio bovino**. 2008. 106 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica)- Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.
- WALSH, K. B. Commercial adoption of technologies for fruit grading, with emphasis on NIR. In: **INFORMATION AND TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FRUIT AND VEGETABLE PRODUCTIONS - FRUTIC**, 5, 2005, Montpellier. [Anais...]. [S. l.: s. n., 2005]. p. 399-407.

INTRODUÇÃO

O crescente interesse comercial da polpa do açaí está atrelado ao aumento de estudos científicos nacionais e internacionais devido às suas características nutricionais e funcionais (ROGEZ, 2000; ALEXANDRE et al., 2004; GALLORI et al., 2004; POZO-INSFRAN et al., 2004; LICHTENTHALER et al., 2005; MERTENS-TALCOTT et al., 2008; PACHECO-PALENCIA et al., 2008) como a elevada presença de polifenóis, particularmente dos flavonóides antocianícos que são pigmentos hidrossolúveis responsáveis pela cor avermelhada do fruto (BOBBIO et al., 2000). As antocianinas tornaram-se conhecidas por sua elevada capacidade antioxidante, atuando na prevenção do aparecimento de doenças cardiovasculares e degenerativas (SEERAM et al., 2001; KRIS-ETHERTON et al., 2002; KONG et al., 2003; LIU, 2004; WALLE, 2004; LULE; XIA, 2005; NICHENAMETLA et al., 2006).

Como o açaí é um fruto brasileiro com grande potencial de mercado, torna-se interessante o estudo de processos que possam agregar valor e/ou que permitam sua aplicação em novos produtos. Atualmente, a conservação da polpa de açaí é feita pela combinação dos processos de pasteurização e congelamento, o que agrega um elevado custo ao produto (ROGEZ, 2000; ALEXANDRE et al., 2004). Neste contexto, os processos com membrana (microfiltração e ultrafiltração) constitui uma alternativa para a conservação e produção de suco clarificado de açaí, sendo uma tecnologia limpa sem a produção de resíduos e utilização de conservadores químicos, além da possibilidade da pasteurização a frio, que permite a preservação de componentes termossensíveis de interesse nutricional e sensorial, como os micronutrientes, as vitaminas e os componentes do aroma, sabor e cor (CHERYAN, 1998; PALLET et al., 2005; MALLADA; MENENDEZ, 2008).