

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia de Alimentos

LUIZ FERNANDO SANTOS PEREIRA

ESPECTROSCOPIA NO *NIR* E PROCESSAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS PARA CLASSIFICAÇÃO DE MAMÃO PAPAIA (*Carica papaia L.*) *GOLDEN*

CAMPINAS 2017



LUIZ FERNANDO SANTOS PEREIRA

ESPECTROSCOPIA NO *NIR* E PROCESSAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS PARA CLASSIFICAÇÃO DE MAMÃO PAPAIA (*Carica papaya L.*) *GOLDEN*

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof^o Dr^o Douglas Fernandes Barbin

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO LUIZ FERNANDO SANTOS PEREIRA E ORIENTADO PELO PROF[°] DR[°] DOUGLAS FERNANDES BARBIN.

CAMPINAS 2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

Pereira, Luiz Fernando Santos, 1987-

B823e Espectroscopia no NIR e processamento de imagens digitais para classificação de mamão papaia (*Carica papaia* L.) Golden / Luiz Fernando Santos Pereira. – Campinas, SP: [s.n.], 2017.

Orientador: Douglas Fernandes Barbin. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Carica papaya. 2. Espectroscopia no infravermelho próximo. 3. Imagens digitais. I. Barbin, Douglas Fernandes. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: NIR spectroscopy and digital images processing to *Golden* papaia (*Carica papaya* L.) grading
Palavras-chave em inglês: *Carica papaya*Near infrared spectroscopy
Digital images
Área de concentração: Engenharia de Alimentos
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora:
Douglas Fernandes Barbin [Orientador]
Juliana Azevedo Lima Pallone
Juliana Aparecida Fracarolli
Data de defesa: 03-05-2017
Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^o Douglas Fernandes Barbin

Orientador

Prof^a Dr^a Juliana Azevedo Lima Pallone

Membro titular UNICAMP – FEA

Prof^a Dr^a Juliana Aparecida Fracarolli

Membro titular UNICAMP - FEAGRI

Prof^a Dr^a Franciane Colares Souza Usberti

Membro suplente UNICAMP - FEAGRI

Drº Wigberto Antônio Spagnol

Membro suplente UNICAMP - FEA

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

EPÍGRAFE

"É preciso, enfim, tendo em vista a realização de uma educação perfeita, desenvolver o espírito crítico na inteligência do jovem".

Albert Einsten

AGRADECIMENTOS

Faço um agradecimento a Deus pela sua fidelidade para comigo, sem o qual nada seria possível.

A minha mãe pelo apoio e incentivo nos momentos de dúvidas e dificuldades, além do amor incondicional dispensado.

À Universidade Estadual de Campinas e ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de desenvolver o trabalho científico.

Ao Prof. Dr. Douglas Fernandes Barbin, pela oportunidade de desenvolver um projeto de grande relevância, além do suporte ofertado nos momentos críticos.

Aos membros da banca examinadora: Prof^a Dr^a Franciane Colares Souza Usberti, Prof^a Dr^a Juliana Aparecida Fracarolli, Prof^a Dr^a Juliana Azevedo Lima Pallone e ao Dr Wigberto Antônio Spagnol por enriquecer este trabalho científico com suas sugestões.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Ao Laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP e as técnicas Vanessa Silva e Zildene Gonçalves pela colaboração quanto às técnicas analíticas e preparo de reagentes.

Á secretária do DEA, de modo especial ao Fred e o Reinaldo, pela disposição diária em ajudar os alunos de pós-graduação.

Enfim, de modo geral, agradeço a todos que contribuíram, direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

A espectroscopia no intervalo do infravermelho próximo (NIR) e o processamento de imagens digitais RGB vêm se destacando entre as técnicas utilizadas para análises de alimentos. Sendo que uma considerável atenção tem sido dada no desenvolvimento de espectrômetros portáteis e em sistemas por imagem de baixo custo. O mamão (Carica papaya L.) Golden tem grande valor nutricional e comercial, sendo que para fins de comercialização sua classificação é realizada de forma visual pela coloração da casca. O objetivo geral deste trabalho foi aplicar a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), utilizando modelos de análise multivariada, e o processamento de imagens digitais RGB, para classificar, de forma objetiva e não destrutiva, mamões em diferentes estádios de maturação. Amostras de mamão Golden foram adquiridas no mercado varejista do município de Campinas, e caracterizadas morfologicamente (peso, comprimento e diâmetro). Em seguida, foram adquiridas imagens digitais RGB e espectros de absorbância no NIR portátil. Foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante linear (LDA) como ferramentas quimiométricas de discriminação dos diferentes estádios de maturação do mamão Golden. Os frutos foram analisados quanto aos atributos de qualidade, sólidos solúveis (SS), pH, ácido ascórbico (AA) e carotenoides totais além dos parâmetros de cor da casca e da polpa realizados por um colorímetro comercial. Foi proposto um modelo de classificação dos frutos em 3 estádios de maturação (3 EM) baseado na firmeza de polpa, como alternativa ao modelo proposto pela CEAGESP pela análise visual de cor da casca. As amostras foram classificadas através de comprimentos de onda selecionados automaticamente para a espectroscopia NIR e coordenadas de cor CIE $L^*a^*b^*$ calculadas pelo processamento de imagens digitais RGB. A classificação do mamão Golden apresentou baixo índice geral de acertos pela utilização da espectroscopia NIR (50,00%). No entanto, com a aplicação do processamento de imagens foi possível obter bom índice geral de acertos (80,00%), através das coordenadas de cor $L^*_{\rm ID} a^*_{\rm ID}$ b_{ID}^* , $L_{\text{ID}}^* a_{\text{ID}}^* e a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^*$. Foi observada diferença estatística (p<0,05) entre amostras classificadas no EM1, de frutos pertencentes aos estádios EM2 e EM3 para os atributos de firmeza da polpa e para as coordenadas de cor $CIE L^*a^*b^*$ para cor de casca e de polpa. Não foi verificado diferença estatística (p<0,05) para os atributos de SS, pH, umidade, AA e carotenoides totais. Por meio do processamento de imagens foi possível representar de maneira adequada a firmeza da polpa dos frutos classificados em 3 estádios de maturação. Desta forma a técnica de processamento de imagens digitais RGB tem o potencial para ser um método alternativo diante dos métodos tradicionais de classificação do mamão Golden. Como forma de melhorar sua robustez, uma sugestão para trabalhos futuros seria o desenvolvimento de modelos de classificação e predição, a partir de um maior conjunto de amostras.

ABSTRACT

Near infrared (NIR) spectroscopy and RGB digital image processing has been highlighted among the techniques used for food analysis. Considerable attention has been given to portable spectrometers and development of low cost imaging systems. The papaya (Carica papaya L.) Golden has great nutritional and commercial value, and for marketing purposes its classification is performed by visual analysis by the peel color. The objective of this work was to apply NIR spectroscopy, using multivariate analysis models, and RGB digital image processing to objectively, and non - destructively grade papayas at different maturity stages. Golden papaya samples were purchased in the retail market of Campinas city, and morphologically analyzed (weight, length and diameter). Then, RGB digital images and absorbance spectra by a NIR portable device were acquired. Principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were used as chemometric tools to discriminate different between the Golden papaya maturity stages. The fruits were evaluated for quality attributes, such as soluble solids content (SS), pH, ascorbic acid (AA) and total carotenoids. In addition peel and pulp color parameters were analyzed through a commercial colorimeter. It was proposed fruits grading in three maturity stages (3 EM) according to the pulp firmness, as an alternative to CEAGESP model propose, by visual color analysis. The samples were graded using automatic wavelengths selection in NIR spectroscopy and CIE L*a*b* color coordinates calculated by the RGB digital image processing. The Golden papaya grading presented a low overall correctness index by NIR spectroscopy usage (50.00%). Otherwise, with the image processing application it was possible to obtain a better overall correctness index (80.00%), using the color coordinates $L^*_{ID} a^*_{ID} b^*_{ID}$, $L^*_{ID} a^*_{ID}$, and $a^*_{ID} b^*_{ID}$. A statistical difference (p<0.05) was observed between samples classified in EM1 of fruits belonging to stages EM2 and EM3 for pulp firmness and CIE color coordinates L*a*b* for peel and pulp color. No statistical difference (p <0.05) was found for SS, pH, moisture, AA and total carotenoids attributes. Through image processing it was possible to adequately represent the fruits pulp firmness grading at different maturity stages. In this way the technique of RGB digital image processing has the potential as an alternative method to the traditional methods of Golden papaya grading. As a way to improve its robustness, a suggestion for future work would be the grading and prediction models development in a larger set of samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos estádios de maturação de mamão Golden de acordo com a coloração amarelada da casca. Adaptado de CEAGESP. (2003)......20 Figura 2 - Propriedades químicas e físicas na região do NIR. Adaptado de Figura 3 - Análise de dados multivariados usados na espectroscopia NIR. Adaptado de Elmasry e Sun, 2010. MLR: Multiple Linear Regression, PCR: Principle Component Regression, PLSR: Partial Least Square Regression, PCA: Principal Component Analysis, PLS-DA: Partial Least Squares–Discriminant Analysis, kNN: k- Nearest Neighbor, LDA: Linear Discriminant Analysis, ANN: Artificial Neural Network, SVM: Support Vector Figura 6- Fluxograma das análises de caracterização dos atributos de qualidade e de Figura 7- Imagens digitais de mamão Golden em 3 estádios de Maturação......40 Figura 8- Sistema de aquisição de imagens digitais *RGB*......40 Figura 9 - Resultado dos espaços de cores $L^*a^*b^*$ obtidos para o mamão Golden.(a) imagem original da amostra; (b) amostra no espaço de cor L^* ; (c) amostra no espaço de cor a^* ; (d) Figura 10 - Amostras de mamões Golden com atributos de gualidade insatisfatórios Figura 11 - Média dos espectros de mamões Golden (n=60) em 3 estádios de maturação; (a) sem aplicação de pré-tratamento e (b) após aplicação do *MSC*......52 Figura 12- Análise de componentes principais de mamões Golden (n=60). (a) Gráfico de escores após aplicação do pré-tratamento MSC. (b) Gráfico de pesos......53 Figura 14- Média dos espectros de mamões Golden em diferentes estádios de maturação e com manchas na superfície da casca; (a) sem aplicação de pré-tratamento e (b) Após aplicação do MSC......60 Figura 15- Análise de Componentes Principais de mamões de diferentes estádios de Figura 16- Classificação do mamão Golden segundo Programa brasileiro para a modernização da horticultura da CEAGESP......80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Radiações eletromagnéticas na região do infravermelho2	23
Tabela 2 - Características visuais dos estádios de maturação do mamão Golden adaptadas d	la
análise visual realizada pela CEAGESP3	35
Tabela 3 - Caracterização física de acordo com 3 estádios de maturação do mamão Golde	en
(n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003)	3
Tabela 4 - Resultado das análises de físico - químicas da polpa para os 3 estádios d	le
maturação do mamão Golden (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGES	βP
(2003)	4
Tabela 5 - Resultados das análises físicas da casca para 3 estádios de maturação (3 EM) d	lo
mamão Golden (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003)4	6
Tabela 6 - Coeficientes de correlação entre parâmetros de cor da casca e físico- químicos en	m
3 estádios de maturação da polpa de mamão Golden (n=66) pela análise visual adaptada d	la
CEAGESP (2003)	17
Tabela 7- Resultados das análises de cor da polpa para 3 estádios de maturação (3 EM) d	lo
mamão Golden (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003)4	8
Tabela 8- Análises de atributos físico-químicos de amostras anômalas de mamão Golden (n	=
06) classificadas pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003)4	9
Tabela 9 - Matriz de classificação dos 3 estádios de maturação do mamão Golden (n=60) d	le
acordo com a análise de espectroscopia NIR5	54
Tabela 10 – Resultados das análises de cor da casca ($L^* ID a^* ID b^* ID$) para os 3 estádios d	le
maturação (3 EM) do mamão Golden (n=60) determinado pelo processamento de imager	ıs
digitais <i>RGB</i> 5	55
Tabela 11- Coeficientes de correlação entre parâmetros de cor da casca determinados pel	lo
colorímetro (CM) $L^*_{CM} a^*_{CM} b^*_{CM} e$ processamento de imagens digitais (ID) $L^*_{ID} a^*_{ID} b^*_{ID} c$	le
mamão Golden em 3 estádios de maturação5	55
Tabela 12 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	io
Golden (n=60) baseado nas coordenadas $L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$ calculados pelo processamento d	le
imagens digitais RGB	6
Tabela 13 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	io
Golden (n=60) baseado nas coordenada L^*_{ID} a $^*_{\text{ID}}$	6
Tabela 14 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	io
Golden (n=60) baseado nas coordenadas $L^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$	57
Tabela 15 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	ío
Golden (n=60) baseado nas coordenadas $a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^*$	57
Tabela 16 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	io
Golden (n=60) baseado na coordenada L^*_{ID}	57
Tabela 17 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	ío
Golden (n=60) baseado na coordenada $a_{\text{ID.}}^*$	57
Tabela 18 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamã	ίο
Golden (n=60) baseado na coordenada b^*_{ID}	68
Tabela 19 - Classificação do lote de mamão papaia de acordo com seu peso7	'9

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>a</i> *	coordenada de cor (verde-vermelho) (color oponente green-red)
ANN	Rede neural artificial (Artificial neural network)
AOAC	Association of Analytical Communities
ASTM	American Society for Testing and Materials International
ATR-FTIR com reflexão total ate spectroscopy)	Espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho nuada (<i>Attenuated total reflectance with Fourie transform infrared</i>
<i>b</i> *	Coordenada de cor (amarelo-azul) (color opponent yellow-blue)
<i>c</i> *	Chroma
CEAGESP	Companhia de entrepostos e armazéns gerais de São Paulo
CIE l'Eclairage)	Comissão internacional de iluminação (Comission Internationale de
FAO	Food Agriculture Organization
FIR region spectroscopy)	Espectroscopia na região do infravermelho distante (Far infrared
FLVs	Frutas, legumes e verduras
FS/SR regression)	Seleção direta/regressão por stepwise (Forward selection/stepwise
GA	Algoritmo genético (Genetic Algoritm)
h	Ângulo hue (hue angle)
IBGE	Instituto brasileiro de Geografia e Estatística
KNN	Algoritmo dos vizinhos próximos (K-nearest neighboor)
L^*	Luminosidade (luminous)
LDA	Análise discriminante linear (Linear discriminant analysis)
MIR spectroscopy)	Espectroscopia na região do infravermelho médio (<i>Middle infrared</i>
MLR	Regresão múltipla linear (Multiple linear regression)

MSC correction)	Correção multiplicativa de espalhamento (Multiplicative scattering
NIR spectroscopy)	Espectroscopia na região do infravermelho próximo (Near infrared
NMR	Ressonância magnética nuclear (Nuclear magnetic ressonance)
PCA	Análise de componentes principais (Principal componente analysis)
PC	Componentes principais (Principal component)
PCR regression)	Regressão por componentes principais (Principal component
PLS-DA analysis by partial lea	Análise discriminante por quadrados mínimos parciais (Discriminant ast squares)
PLSR regression)	Regressão por mínimos quadrados parciais (Partial least squares
RGB	Vermelho verde azul (red green blue)
SNV	Variação do desvio normal (Standard normal variate)
SPA	Algoritmo de projeções sucessivas (Successive Projections algorithm)
SR	regressão por stepwise (Stepwise regression)
SVM	Máquina de vetores de suporte (Support vector machine)

SUMÁRIO

1	INT	TRODUÇÃO 15			
2	OB	BJETIVOS 17			
	2.1	2.1 Objetivo Geral			
	2.2	2 Objetivos específicos			
3 REVISÃO bibliográfica			17		
	3.1 Produção de mamão (C		dução de mamão (<i>Carica papaya</i>) Golden	17	
3.2 Estádios de maturação do mamão papaia3.3 Perdas pós-colheita		Está	idios de maturação do mamão papaia	19	
		21			
	3.4	Téc	nicas analíticas não destrutivas	22	
	3.4.	.1	Espectroscopia no intervalo do infravermelho próximo NIR	23	
	3.5	Qui	miometria	26	
	3.5.	.1	Pré-Processamento das variáveis	27	
	3.5.	.2	Pré-Tratamento dos espectros		
	3.5.	.3	Análise de Componentes Principais (PCA)		
	3.5.	.4	Análise Discriminante Linear (LDA)	32	
3.6 Processamento de imagens digitais					
	3.6	Pro	cessamento de imagens digitais		
4	3.6 MA	Proo TER	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS		
4	3.6 MA 4.1	Proo TER Cara	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica		
4	3.6MA4.14.2	Proo ATER Cara Aná	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i>		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2.	Proo ATER Cara Aná .1	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2. 4.2.	Proo ATER Cara Aná .1	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2. 4.2. 4.2.	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2. 4.2. 4.2. 4.2.	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2. 4.2. 4.2. 4.2. 4.2. 4.2.	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH Ácido ascórbico (AA)		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH Ácido ascórbico (AA) Carotenoides totais da polpa		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6 Aná	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH Ácido ascórbico (AA) Carotenoides totais da polpa lises por imagem digital <i>RGB</i>		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.4	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6 Aná Proo	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH Ácido ascórbico (AA) Carotenoides totais da polpa lises por imagem digital <i>RGB</i>		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.4 4.5	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6 Aná Proo Meo	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS acterização Física e morfológica lises físicas e químicas do mamão <i>Golden</i> Umidade Cor da casca e polpa Firmeza da polpa Sólidos solúveis (SS) e pH Ácido ascórbico (AA) Carotenoides totais da polpa lises por imagem digital <i>RGB</i> cessamento de imagem digital <i>RGB</i>		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.4 4.5 4.5	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6 Aná Proo Meo	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS		
4	3.6 MA 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.4 4.5 4.5 4.6	Proo ATER Cara Aná .1 .2 .3 .4 .5 .6 Aná Proo Meo .1 Aná	cessamento de imagens digitais IAL E MÉTODOS		

5	.1	Car	acterização morfológica dos frutos	43
5	.2	Ana	ílises físicas e químicas para 3 estádios de maturação	44
	5.2.	1	Análises de amostras anômalas	48
5	.3	Cla	ssificação objetiva dos estádios de maturação do mamão Golden	50
	5.3.	1	Espectroscopia NIR aplicada na classificação do mamão Golden	51
	5.3.	.2	Classificação do mamão Golden pela aplicação do processamento o	de imagens
	digi	itais	RGB	54
5	.4	Det	ecção de manchas através da espectroscopia portátil no NIR	59
6	CO	NCL	USÃO	61
7	REI	FERI	ÊNCIAS	62
8	AN	EXC) 1	79
9	AN	EXC	0.2	80

1 INTRODUÇÃO

A maioria das técnicas analíticas utilizadas em alimentos demanda um tempo considerável e normalmente tem elevado custo, devido à necessidade do preparo da amostra, uso de diferentes reagentes químicos e operadores qualificados. Estas análises, além de serem destrutivas, são aplicadas a um número limitado de amostras de acordo com a capacidade do equipamento. Desta forma, para lotes com elevado número de amostras, a utilização de técnicas tradicionais pode não ser representativa da variabilidade física e físico-química existente.

Por estes motivos, técnicas não destrutivas de espectroscopia na região do visível (*Vis*) (WANG *et al.*; 2012; ANTONUCCI *et al.*; 2011), infravermelho médio (*MIR*), infravermelho próximo (*NIR*) (SORAK *et al.*; 2012) e imagens digitais (WANG; SUN 2002) têm sido desenvolvidas como alternativa aos métodos tradicionais de análise de alimentos. Dentre estas técnicas, a espectroscopia no *NIR* vem se destacando na avaliação de parâmetros de qualidade de alimentos. Sendo que uma considerável atenção tem sido dada no desenvolvimento de equipamentos portáteis e de baixo custo (SORAK et al.; 2012; TEMMA *et al.*; 2002). Com o uso destas análises é possível se analisar um número maior de amostras, obtendo assim um modelo com alta reprodutibilidade.

A espectroscopia no *NIR* tem grande aplicação em alimentos, pois os grupos funcionais C-H, N-H e O-H presentes nos alimentos são detectados através de vibrações eletromagnéticas na região do infravermelho próximo (entre 900 - 2500 nm). No entanto, para a utilização desta técnica, o equipamento deve ser calibrado com uma quantidade razoável de amostras. Destas são analisadas parâmetros qualitativos e/ou quantitativos de referência para calibração do modelo. Métodos de calibração multivariada são empregados para seleção e redução do número de comprimentos de onda correlacionados. Após a calibração é possível obter modelos matemáticos de classificação ou quantificação das espécies químicas a partir dos espectros no *NIR* (FERREIRA, 2015).

Na análise de dados multivariados pelo uso da quimiometria, métodos de reconhecimento de padrão são eficientes ferramentas de auxílio para análises de composição de alimentos (FERNÁNDEZ-ESPINOSA, 2016, FERREIRA, 2015). A análise de componentes principais (*PCA*) é um dos métodos quimiométricos mais utilizados. Com esta

técnica é possível extrair os comprimentos de onda correlacionados, fazendo assim a simplificação da dimensão original dos dados, além de ser possível observar tendências e amostras anômalas (*outliers*) (FERNÁNDEZ-ESPINOSA, 2016). A análise discriminante linear (*LDA*) é aplicada como método de reconhecimento supervisionado, onde amostras de classe semelhante são discriminadas de amostras de outra classe através de uma superfície de classificação linear (FERREIRA, 2015).

O mamão é uma fruta com grande valor nutricional e comercial, abrangendo os mercados interno e externo, devido a sua não sazonalidade e ao reduzido tempo para a colheita, diferente de outras culturas. Para fins de comercialização, o mamão vendido no Brasil segue o padrão de classificação do Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura da CEAGESP (2003), visando uma melhor homogeneidade dos lotes dos frutos. No entanto, esta classificação nas casas de embalagem é realizada visualmente por avaliadores, e por se tratar de uma classificação subjetiva, está sujeita a variações nas classificações, resultando em caixas com frutos de diferentes estádios de maturação (SAVAKAR; ANAMI, 2015; OLIVEIRA, 2002). Desta forma, a espectroscopia no *NIR*, associada a técnicas de calibração multivariada surge como ferramenta de classificação dos diferentes estádios de maturação existentes.

Nesse contexto, a utilização do sistema por imagens digitais na classificação de alimentos *in natura*, como o mamão, também se mostra como alternativa à análise visual dos estádios de maturação do mamão *Golden*. O desenvolvimento de sistemas de inspeção visual para medição de informações acerca das cores dos produtos alimentares, rápida e objetivamente, durante períodos de processamento e armazenamento se torna uma decisão crucial de comercialização (WU e SUN, 2013). Isto, pois, os consumidores da sociedade moderna requerem da indústria de alimentos produtos com alta qualidade.

Usualmente a ciência e tecnologia de alimentos usa de parâmetros instrumentais de medição de cor, representados pela *CIE (Comission Internationale de I'clairage)* 1976 $L^*a^*b^*$ ou o espaço de cor *CIELAB* pela utilização de colorímetros comerciais (*CIE*, 1978). No entanto, estes colorímetros conseguem avaliar uma pequena área, com superfície entre 10 a 30 mm² (KANG et al.; 2008), não podendo assim representar a variação de cor global de um alimento com uma única medida. Com a análise e processamento de imagens digitais *RGB* é possível avaliar a mudança de coloração dos frutos de forma objetiva, integral e

representativa, assim como correlacionar com atributos físico-químicos da polpa (NAGLE *et al.*; 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi aplicar o processamento de imagens digitais *RGB* e a espectroscopia na região do infravermelho próximo (*NIR*), utilizando modelos de análise multivariada, para classificar, de forma objetiva e não destrutiva mamões *Golden* em diferentes estádios de maturação.

2.2 Objetivos específicos

1) Relacionar os atributos de qualidade, tais como, umidade, pH, teor de sólidos solúveis, firmeza da polpa, ácido ascórbico e carotenoides totais, com a classificação visual de cor da casca do mamão *Golden*.

2) Caracterizar a morfologia (massa, comprimento e diâmetro) e parâmetros de cor da casca e da polpa dos frutos classificados em diferentes estádios de maturação.

3) Avaliar o uso dos atributos de qualidade determinados, como parâmetros objetivos de classificação dos mamões em diferentes estádios de maturação.

4) Desenvolver modelos de classificação do mamão *Golden* usando espectroscopia no *NIR* e processamento de imagens digitais *RGB*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de mamão (Carica papaya) Golden

As variedades do mamoeiro são divididas em dois grupos principais: Solo (*Hawaii*) e Formosa. Os mamões pertencentes ao grupo Solo, popularmente chamado de mamão papaia, apresenta peso médio de 350 a 600 gramas e tem grande aceitação no mercado interno e externo, além de serem atrativos para os produtores por serem de maturação precoce e plantas

18

de alta produtividade (TRINDADE *et al.*, 2001; EMBRAPA, 1994; BLEINROTH, 1998). No Brasil, para fins de comercialização, as cultivares *Golden* e *Tainung* 01 (cultivar hibrida do grupo formosa) são os mais exportados (RUGGIERO *et al.*, 2011).

Em 2013 a produção mundial de mamão atingiu 12,5 milhões de toneladas, tendo como principais produtores a Índia, Brasil, Indonésia, Nigéria e México. O Brasil é responsável por 12,6% (1.582.638 toneladas) da produção mundial. Com 40% do volume exportado (108.435 toneladas), o México é o maior exportador da fruta, já o Brasil ocupa a 2^a posição, com 9,6% (26.131 toneladas) da exportação mundial (FAOSTAT, 2015).

Embora a produção da cultura de mamão se encontre em vários estados brasileiros, é na Bahia e Espírito Santo onde está concentrada grande parte da produção nacional com aproximadamente 71% (IBGE, 2014). Segundo Galeano e Martins (2015) o fruto apresenta importância social pelo fato de gerar emprego o ano inteiro, além de constituir uma importante fonte de divisas para o Brasil.

A cultivar *Golden* é proveniente da seleção das melhores espécimes visando melhoria de produção de plantas *Sunrise solo*, desenvolvida pela companhia Caliman Agrícola SA (MARTINS e COSTA, 2003). Esta cultivar é valorizada por apresentar textura e sabor agradável, além da polpa adocicada e tom avermelhado (FABI *et al.*, 2007). A introdução desta fruta hibrida de alta qualidade ganhou popularidade no país assim como no mercado externo (ALI *et al.*, 2011). Porém, a não manutenção da qualidade pós-colheita é uma das limitações para a expansão do fruto nos mercados interno e externo (BRON e JACOMINO, 2006).

Segundo Fagundes e Yamanishi (2001), a cadeia de comercialização do mamão e de outras frutas possui vários agentes envolvidos como: produtores, intermediários, atacadistas, centros de distribuição, feirantes e varejistas (supermercados, quitandas, etc.), que completam a distribuição aos consumidores. A comercialização de frutas no mercado interno pode ocorrer através da venda direta do produtor ao consumidor; do produtor ao varejista (supermercado, quitanda, feirante e outros); do produtor ao atacadista de destino, instalado próximo ao centro de abastecimento; e do produtor ao atacadista de origem, localizado junto à zona de produção.

3.2 Estádios de maturação do mamão papaia

O mamão é considerado um fruto climatérico, pois apresenta um aumento da atividade respiratória e produção de gás etileno (C_2H_4), com amadurecimento imediato, podendo amadurecer na planta ou fora dela se colhidos fisiologicamente maduros (BAPAT *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2007; CHITARRA; CHITARRA, 2005). Os processos metabólicos são fundamentais para ocorrer a degradação da pectina, levando à perda de firmeza (GONZALEZ-AGUILAR *et al.*, 2009; LAZAN *et al.*, 1989), aumento no teor de ácidos orgânicos e vitamina C (DRAETTA *et al.*, 1975), degradação da clorofila e síntese de carotenoides na casca (BIRTH *et al.*, 1984).

No seu amadurecimento, a temperatura regula a velocidade com que as reações enzimáticas se processam a nível celular. E segundo a Lei de Van't Hoff pode aumentá-las na razão de 2,0-2,5 vezes, a cada 10°C de aumento da temperatura. Estas reações ocorrem mais lentamente em baixas temperaturas, contribuindo com decréscimo da atividade respiratória (CHITARRA; CHITARRA, 2005; BLEINROTH; SIGRIST, 1995). Porém são definidas temperaturas mínimas de acordo com a susceptibilidade à injúria pelo frio, sendo que para mamões com ¼ de maturação a temperatura mínima tolerada é 8°C, e em frutos verdes, mas fisiologicamente desenvolvidos, esta temperatura é de 10°C (CHEN; PAULL, 2003).

Segundo Bleinroth (1995) na etapa de ponto de colheita, os frutos da *cv. Solo* não devem ser colhidos com teor de sólidos solúveis inferior a 11,5 ° Brix, o que corresponderia a 6% de coloração amarelada na casca. Neste estudo foi verificado que para conseguir aumento significativo dos sólidos solúveis, o fruto deveria ser colhido com 33% da superfície da casca amarela. Para Balbino (2003), o mercado deve associar o estádio de maturação do fruto (do mamão) com o respectivo teor de sólidos solúveis além de avaliar a infraestrutura de transporte e armazenamento e o tempo para a comercialização e consumo.

No Brasil, a cor da casca é um importante parâmetro para classificação do estádio de maturação dos mamões para consumo interno, e para exportação pelas casas de embalagens (*packing house*). Por se tratar de uma classificação visual e subjetiva, o observador está sujeito a diferentes interpretações. Isto pode ocasionar a fadiga ocular, resultando na desuniformidade no estádio de maturação dos frutos, na mesma caixa e entre as caixas separadas por diferentes classificadores (SAVAKAR; ANAMI, 2015; OLIVEIRA, 2002).

Por ser uma variedade desenvolvida recentemente, o mamão *Golden* tem demonstrado diferenças nos atributos de qualidade em relação a cultivar de origem *Sunrise solo*. Marin e Gomes (2000) descreveram a casca da cv. *Golden* como sendo acentuadamente aclorofilada. Fonseca *et al* (2007), comparando as duas cultivares detectaram teores de clorofila inferiores na variedade *Golden*, definindo sua coloração verde mais clara que sua cultivar de origem.

A diminuição de intensidade da cor verde pode trazer dificuldades em relação à classificação visual, isso porque a maturação do fruto decorre da despigmentação da cor verde e progressiva transformação para cor amarela. Com o objetivo de melhorar a classificação pela cor, de forma objetiva, em diferentes estádios de maturação, surge a necessidade de automatizar este procedimento através da utilização de equipamentos com sensores ópticos, os quais podem aumentar a eficiência e precisão na seleção das frutas (OLIVEIRA, 2002).

A CEAGESP (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo) desenvolveu cartilhas de classificação (Figura 1) no Programa Brasileiro para Modernização da Horticultura como forma de padronizar a classificação do mamão.

Subgrupo 1: Fruto amadurecendo, mudando de cor, primeiros sinais amarelos que não deverão cobrir mais que 15% da casca.
Subgrupo 2: Fruto ¼ maduro, 15 a 25% da superfície da casca amarelada.
Subgrupo 3: Fruto ½ maduro, 25% a 50% da superfície da casca amarelada.
Subgrupo 4: Fruto ¾ maduro, 50% a 75% da superfície da casca amarelada.
Subgrupo 5: Fruto maduro, com 75% a 100% da superfície da casca amarelada.

Figura 1- Classificação dos estádios de maturação de mamão *Golden* de acordo com a coloração amarelada da casca. Adaptado de CEAGESP. (2003).

Esta norma da CEAGESP classifica os lotes de mamão através dos grupos varietais (Solo, Formosa e Comum) e grupos de formato (Comprido e Redondo); pela sua coloração de casca nos diferentes estádios de maturação – Subgrupo ; pelo tamanho – Classe e qualidade - Categoria (CEAGESP, 2003).

Alguns trabalhos utilizam sistemas por imagem e métodos de processamento para conversão das matrizes de cores da casca em coordenadas L^* , a^* , b^* (ABBOT, 1999; OLIVEIRA, 2002). McGuire (1992) corrobora que os parâmetros da coloração podem ser representados nas coordenadas L^* , a^* , b^* ou nos índices cromáticos *Croma* (c), *Hue* (h^o), além de outros índices que podem ser criados através de equações, que contenham as coordenadas L^* , a^* , b^* .

3.3 Perdas pós-colheita

De acordo com a *Food and Agriculture Organization* - FAO (2013), a produção agrícola, dentre os alimentos, é responsável pela maior quantidade em volume (33%) de desperdício durante a cadeia produtiva. Este desperdício culmina num significante impacto ambiental e econômico, sendo um entrave para melhoria da distribuição de alimentos a nível mundial e diminuição dos impactos sócio-ambientais (FAO, 2011). Segundo dados da FAO (2011) na América latina são produzidos, em volume, cerca de 200 milhões de toneladas de FLVs (Frutas, Verduras e Legumes). Deste montante 20% das perdas são relacionadas às más práticas de cultivo e 10% ao manuseio pós-colheita e armazenamento; 32% se resumem as embalagens, processamento e distribuição; e 10% relacionados ao consumo doméstico. No Brasil as perdas se dividem no campo (10%), manuseio e transporte inadequado (50%), centrais de abastecimento e comercialização (30%) e supermercados e consumidores (10%).

O armazenamento de mamões com grandes flutuações na temperatura e/ou injúrias mecânicas no transporte combinados com manuseios inapropriados na colheita pode resultar num fruto com problemas de aparência, sabor e valores nutricionais reduzidos (PAULL *et al.*, 1997). Em contrapartida, se as condições de armazenamento do mamão estiverem adequadas, a fruta tem vida útil de aproximadamente uma semana sob condições de clima tropical (25 a 28°C) (COSTA e BALBINO, 2002; BOARD, 1988).

As maiores causas pela não manutenção da qualidade pós-colheita do mamão no período de armazenamento se devem a grandes flutuações na temperatura de estocagem. Esta combinada com injúrias mecânicas no transporte e doenças pós-colheita (KAUR, 1997). No campo as frutas são colhidas em estádio avançado de maturação além de sofrerem injúrias mecânicas no momento da colheita. Problemas por injúria pelo frio e mudanças fisiológicas

no período de amadurecimento também afetam a qualidade final do mamão (NUNES *et al.*, 2006; PAULL *et al.*, 1997;).

A colheita no estádio de maturação inadequado é um dos problemas que aumentam a perda pós-colheita de mamão. Quando colhido muito maduro apresenta boa qualidade sensorial, no entanto, o fruto apresenta um curto período de conservação, e geralmente não suporta o tempo e as condições de transporte para que assim seja comercializado. No entanto, o fruto colhido mais verde é mais resistente às injúrias mecânicas e demora mais a amadurecer, mas apresenta qualidade sensorial insatisfatória (ROCHA, 2003). Segundo Jacomino *et al.*, (2003) ainda não existe um método eficiente para identificação do ponto ideal de colheita e para classificação por estádio de maturação, visando frutos de melhor aroma e sabor.

A melhora de qualidade pós-colheita e aperfeiçoamento no controle de qualidade de produtos frescos pode levar a um incremento do nível de satisfação do consumidor final. Atualmente há um grande incentivo para classificar as frutas de acordo com atributos internos de qualidade visando ampliação do mercado de produtos frescos (MAGWAZA e OPARA, 2015).

3.4 Técnicas analíticas não destrutivas

A alta demanda pela manutenção da qualidade de produtos frescos tem estimulado o desenvolvimento de uma variedade de técnicas rápidas, em tempo real, confiáveis e não invasivas. As tradicionais análises laboratoriais fazem a destruição da amostra, consomem tempo, necessitam de reagentes químicos, além da necessidade de equipamentos sofisticados e operadores qualificados (JIE *et al.*, 2014; KAROUI e DE BAERDEMAEKER, 2007). Com o uso de técnicas não destrutivas pode-se ter um aumento do número de repetições, usando a mesma amostra durante o período de amadurecimento, fornecendo assim informações mais precisas e reais (COSTA *et al.*, 2009).

Durante as últimas décadas muitos pesquisadores têm utilizado técnicas não invasivas como método instrumental para avaliação de diversos atributos de qualidade de alimentos (SAVAKAR e ANAMI, 2015; BARBIN *et al.*, 2012; FATHI *et al.*, 2011). Entre as técnicas

desenvolvidas, a espectroscopia *NIR* tem obtido grande aceitação por ser um método de análise rápido aplicado a uma grande variedade de alimentos. Sua utilidade é devido ao custo relativamente baixo do equipamento, ser um método não destrutivo, que requer mínimo ou nenhum preparo das amostras antes das análises, e poder ser utilizado para medir diferentes atributos de qualidade simultaneamente, como teor de umidade, gordura e acidez do óleo de oliva (FERNÁNDEZ-ESPINOSA, 2016), composição centesimal de diferentes cultivares de cereais (STUBBS *et al.*; 2010) e outros tipos de alimentos frescos e processados.

3.4.1 Espectroscopia no intervalo do infravermelho próximo NIR

De acordo com Smith (2011) e Osborne *et al.*, (1993) a radiação eletromagnética na região do infravermelho (Tabela 1) é divididas em três regiões: infravermelho próximo (*NIR*), infravermelho médio (*MIR* – Middle Infrared) e infravermelho distante (*FIR*– *Far Infrared*). Na Figura 2 são mostradas as relações das propriedades físicas e químicas na região do *NIR*.

Intervalos de Número de Região no Infravermelho Intervalos de comprimento onda de onda $(v) [cm^{-1}]$ (λ) [nm] 14000 a 4000 750 a 2500 Próximo (NIR) 2500 a 25000 Médio (MIR) 4000 a 400 25 x 10³ a 100 x 10³ 400 a 100 Distante (FIR)

Tabela 1 - Radiações eletromagnéticas na região do infravermelho.

Adaptado de Osborne et al., 1993.



Figura 2 - Propriedades químicas e físicas na região do *NIR*. Adaptado de MetrohmNIRSystems. (2013).

A absorbância e dispersão da radiação aumentam com o comprimento de onda (nm), enquanto que a sobreposição de banda e profundidade de penetração decresce com aumento do comprimento de onda (Figura 2). Entretanto, para selecionar a melhor região espectral a ser utilizada para uma determinada análise são realizadas correlações entre as propriedades espectrais do *NIR* com o analito de interesse (*METROHMNIRSYSTEMS*, 2013).

Alguns métodos espectroscópicos envolvendo ressonância magnética nuclear (*NMR*), imagens hiperespectrais no visível e infravermelho próximo (*vis/NIRS*), e espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho com reflexão total atenuada (*ATR - FTIR*) têm sido utilizadas para se determinar atributos internos de qualidade de produtos frescos (ZHANG e MCCARTHY, 2013; SUGIYAMA, TSUTA; 2010; BUREAU *et al.*, 2009; ZION *et al.*, 1995). Segundo Ruiz-Altisent *et al* (2010), outras técnicas não destrutivas têm sido implementadas para melhor seleção e classificação de alimentos frescos, incluindo a visão computacional (NARENDA e HAREESH, 2010; SUN, 2010), raios-X (CASASENT et al 1998; KOTWALIWALE et al 2014) e tecnologias acústicas (MACRELLI et al 2013).

A espectroscopia na região do *NIR* tem demostrado ser a técnica não destrutiva com mais sucesso, pois é rápida, simples, realizada em tempo real, não utiliza reagentes químicos e reduz consideravelmente o custo operacional. Em termos de alcance espectral, a espectroscopia *NIR* recebeu grande atenção, pois a maioria dos alimentos contém grupos funcionais, como C-H, N-H e O-H. Estes grupos estão intimamente ligados com combinações vibracionais (níveis de energia) de alongamento e rotacionais na região do *NIR* (MAGWAZA *et al.*, 2011, YU *et al.*, 2014).

Esta técnica é amplamente utilizada para determinar rapidamente a concentração de nutrientes e valores nutricionais em materiais secos e frescos pós-colheita (YANG *et al.*, 2014; SALGUERO - CHAPARRO *et al.*, 2012; ARIANA *et al.*, 2006), alimentos e rações no controle de qualidade (EL MASRY e SUN, 2010; VERMEULEN *et al.*, 2010; DECRUYENAERE *et al.*, 2009; FERNÁNDEZ – IBANEZ *et al.*, 2009) e segurança alimentar (PU *et al.*, 2015; PEI *et al.*, 2011).

Estas técnicas são apropriadas para aplicações *on-line* e *inline* (MAGWAZA *et al.*, 2015; JIE *et al.*, 2014; *METROHMNIRSYSTEMS*, 2013). Os métodos espectroscópicos fornecem impressões digitais detalhadas do composto orgânico a ser analisado. Isto devido às características físicas entre interações eletromagnéticas e o material da amostra, tais como

reflectância, transmitância, absorbância, fluorescência e decaimento radioativo (BURNS e CIURCZAK, 2007; MEHL *et al.*; 2004; HART *et al.*, 1962).

Segundo Sorak *et al.*, (2012), uma considerável atenção tem sido dada na diminuição e portabilidade dos equipamentos de espectroscopia. O uso de instrumentos portáteis oferece a possibilidade de se medir diretamente em campo (*in situ*) importantes parâmetros de qualidade. O desenvolvimento destes equipamentos podem reduzir custos, trazer maior segurança para o operador e melhorar a precisão do método por preservar a amostra de excessivo manuseio e transporte (GARRIGUES e LA GUARDIA, 2013).

Embora os espectrômetros portáteis no *NIR* apresentem diversas vantagens no seu desenvolvimento, devem ser considerados fatores críticos como: custo, tamanho, peso, consumo de energia, robustez, segurança, facilidade de uso, durabilidade, precisão de medição e alta confiabilidade de desempenho (DOS SANTOS, 2013; STARK e LUCHTER, 2005.). Dos trabalhos encontrados na literatura, grande parte dos experimentos foi realizada em condições laboratoriais, envolvendo assim seleção de amostras e transporte para os laboratórios (SANCHEZ *et al.*, 2012; PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2009; SARANWONG *et al.*, 2003). De acordo com Dos Santos (2013) alguns estudos utilizando estes dispositivos, não foram avaliados sob-reais condições de produção *in situ*, e não seriam exemplos de medições diretas da planta mãe, sob condições não controladas.

Entretanto, um significativo número de aplicações envolvendo o uso destes dispositivos portáteis no *NIR* está sendo realizado *in situ*, onde medidas foram realizadas diretamente em frutos presos a planta mãe, sob diversas condições de tempo. Dentre os parâmetros de qualidade avaliados nos diferentes estádios de amadurecimento dos frutos, as análises mais realizadas foram: teor de sólidos solúveis em maçãs (WANG *et al.*, 2012; GUIDETTI *et al.*, 2009; BESSHO *et al.*, 2007; TEMMA *et al.*, 2002), acidez titulável em tangerinas (CHRISTEN *et al.*, 2012; ANTONUCCI *et al.*, 2011), e pH em morangos (SÁNCHEZ *et al.*; 2013; SÁNCHEZ *et al.*; 2012). Entre os parâmetros físicos considerados, a medição da firmeza em maçãs (BEGUI *et al.*, 2013), peras (CAYUELA, 2011) e laranjas (WANG *et al.*, 2010) foi a mais usual.

A correlação entre parâmetros físicos com medidas químicas e condições ambientais em quais as frutas são expostas foram avaliadas por BESSHO *et al.*, (2007) e PÉREZ-MARIN *et al.*, (2011) em maçãs e nectarinas. Considerando que os fatores ambientais têm grande impacto na variabilidade qualitativa dos frutos, espectrômetros portáteis no *NIR* podem ser a solução para melhor classificação no campo, de modo a avaliar individualmente e relacionar os atributos de qualidade. Isto, pois, dentre as principais preocupações de produtores e distribuidores de FLVs está à manutenção da qualidade pós-colheita. Como ferramenta utilizada para a correlação entre os parâmetros físico-químicos com as medidas espectrais das amostras, é necessária a utilização de métodos quimiométricos (item 3.5) para o estudo dos dados espectrais.

3.5 Quimiometria

O processo de aquisição dos espectros geralmente é complexo e possuí amplas bandas de absorção e sobreposição de ondas (multicolinearidade), ou seja, os dados são multivariados (METROHM*NIR*SYSTEMS, 2013). Além disso, inúmeras propriedades físico-químicas, físicas e estruturais presentes numa amostra podem influenciar na medida do espectro (OZAKI *et al.*, 2006; WILLIANS e NORRIS, 1990). Logo, a quimiometria surge como forma de se extrair informações físico-químicas relevantes num sistema com uma alta gama de espectros correlacionados (FERREIRA, 2015).

Dentre as várias definições encontradas na literatura, Massart (2003) descreve a quimiometria como sendo uma disciplina da química que utiliza da matemática, estatística e lógica formal para: a) projetar ou selecionar procedimentos experimentais otimizados; b) fornecer o máximo de informação química relevante através de análises de dados químicos; c) obter conhecimento sobre os sistemas químicos. Como os dados espectrais são altamente correlacionados é necessária à aplicação da análise estatística multivariada, conforme mostrado na Figura 3.



Figura 3 - Análise de dados multivariados usados na espectroscopia NIR. Adaptado de Elmasry e Sun, 2010. MLR: Multiple Linear Regression, PCR: Principle Component Regression, PLSR: Partial Least Square Regression, PCA: Principal Component Analysis, PLS-DA: Partial Least Squares–Discriminant Analysis, kNN: k-Nearest Neighbor, LDA: Linear Discriminant Analysis, ANN: Artificial Neural Network, SVM: Support Vector Machine.

Para melhor exploração dos dados. As técnicas quimiométricas são aplicadas para redução da matriz de dados original, pré-processar e realizar análises de classificação ou regressão (RODRÍGUEZ – PULIDO *et al.*, 2013). Segundo Wang *et al.*, (2015), os métodos de quimiometria são aplicados para extrair informações dos atributos de qualidade e para eliminar interferências de fatores irrelevantes para amostra estudada.

Para utilização de métodos quimiométricos e extração de informações relevantes para estudos foram desenvolvidos programas computacionais contendo as principais ferramentas para classificação, discriminação e predição de amostras. Os softwares mais utilizados na academia e na área industrial são: The Unscrambler X (CAMO - Computer Aided Modeling Process AS, Trondheim, Norway), MATLAB (Mathworks, Natick, Inc, USA), Pirouette (Infometrix, Inc) e Statistica (Statroft).

3.5.1 Pré-Processamento das variáveis

Nos casos em que os dados a serem modelados estão representados por unidades de medidas diferentes é necessário a correção na etapa de pré-processamento, pois muitas técnicas assumem que a magnitude de uma medida é proporcional a sua importância e que o nível de ruído é similar em todas as variáveis (RINNAN *et al.*, 2009; WISE *et al.*, 2006).

3.5.1.1 Dados centrados na média

O objetivo é fazer com que, para cada variável, os valores tenham média zero. Ou seja, o valor médio calculado para cada variável, é subtraído de cada um dos valores individuais que compõe a coluna (Equação 1), resultando na mudança do sistema de coordenadas para o centro dos dados (MARETTO, 2011; SUN, 2009).

$$X_{cm} = X - X_{Med} \tag{1}$$

Onde, X_{cm} é a variável centrada pela média; X representa o valor individual da variável; e Xm_{ed} é o valor médio para cada variável (coluna).

3.5.1.2 Autoescalamento

Utilizado quando as variáveis apresentam unidades diferentes, o que permite que todas as variáveis tenham contribuição equivalente para o desenvolvimento do modelo. De acordo com a Equação 2, consiste em centrar os dados na média, em seguida, dividir os dados de cada variável pelo respectivo desvio padrão (X_{Dp}) (RINNAN *et al.*, 2009; SUN, 2009).

$$X_{Auto} = \frac{X - X_{Med}}{X_{Dp}}$$
(2)

3.5.2 Pré-Tratamento dos espectros

A aplicação de pré-tratamentos aos espectros brutos auxilia no desenvolvimento e otimização de modelos de calibração, através do ajuste linear entre a concentração do analito e a absorbância. Possíveis variações dos dados espectrais ocorrem devido ao espalhamento da luz das partículas, interferentes, interações moleculares de hidrogênio, mudanças no índice refrativo em altas concentrações (*METROHMNIRSYSTEMS*, 2013; BJORSVIK e MARTENS, 2007). A caracterização de diferentes compostos no *NIR* faz com que sejam necessárias correções de flutuações de linha de base (derivadas), efeitos aditivos e multiplicativos (*Standard Normal Variate - SNV, Multiplicative Scatter Corretion MSC*) (OZAKI *et al.*, 2006).

3.5.2.1 Correção da linha de base

A complexidade de análise das flutuações de linha de base é influenciada pelos cabos de fibra ótica. O espectro no *NIR* pode ser representado pela Equação 3.

$$A = \alpha A_0(\lambda) + \beta + e(\lambda)$$
(3)

Onde, $A_0(\lambda)$, α , β e e(λ) são, respectivamente, o espectro real, fator multiplicativo de espalhamento, fator aditivo de espalhamento (Desvio de linha de base), e ruídos. Há muitos métodos para se eliminar ou reduzir os efeitos de α e β (OZAKI *et al.*; 2006) como mostrado nos itens 3.5.2.3 com a correção pelo *MSC* e 3.5.2.4 pela aplicação do pré-tratamento *SNV*.

3.5.2.2 Derivadas

Um espectro derivado é uma expressão de valores derivados, dⁿA/d λ ⁿ (n = 1,2,...), de um espectro A(λ) como função de λ (OZAKI *et al.*, 2006). Derivadas de primeira ordem (Equação 4) podem reduzir o desvio de linha de base dos espectros a segunda derivada (d²A/d λ ²) (Equação 5) pode remover inclinação (*slope*) da linha de base. Atualmente o método de *Savitzky–Golay* é o método de derivada mais aplicado (RINNAN *et al.*, 2009; SAVITZKY E GOLAY, 1964).

$$\mathbf{d}_{\mathrm{Ai}} = \mathbf{A}_{\mathrm{i+k}} - \mathbf{A}_{\mathrm{i-k}} \tag{4}$$

$$d_{2Ai} = A_i + 2k - 2A_i + A_{i-2k}$$
(5)

No método de *Savitzky–Golay* os espectros são filtrados através de uma janela simétrica contendo 2g + 1 pontos (sendo g o número de pontos de cada lado), que irá estimar o ponto central. Os pontos inseridos são ajustados através de equações polinomiais, e os coeficientes encontrados são usados para validar uma nova frequência. Geralmente uma janela de 7 a 11 pontos é suficiente pra suavizar o espectro, além da aplicação de polinômio de segundo ou quarto grau para o ajuste, responsável pela melhora da resolução espectral (BROWN *et al.*, 2000; SUN, 2009).

3.5.2.3 Correção Multiplicativa de Espalhamento (MSC)

O *MSC* é um método de transformação com objetivo de compensar variações na vertical da linha de base (efeitos aditivos) e na inclinação (efeitos multiplicativos) de dados espectrais (GELADI *et al.*, 1985). Este método remove efeitos físicos como tamanho de partícula e luminosidade da superfície dos espectros, que não carregam informações químicas ou físicas. O *MSC* corrige o efeito de espalhamento pela linearização de cada espectro em função de um espectro de referência, e tem a vantagem de deixar os espectros semelhantes aos originais, além de facilitar sua interpretação óptica (ESQUERRE *et al.*, 2012; RINNAN *et al.*, 2009).

A transformação realizada pelo MSC é representada pela Equação 6 (MARTENS et al., 1983):

$$X_{ik'} = \frac{X_{ik} - a_i}{b_i} \tag{6}$$

Onde, $X_{ik} e X_{ik'}$ são os valores espectrais antes e após a aplicaçã pela linearização em k comprimentos de onda; a_i é o efeito estimado da reflexão especular da amostra; i e 1/b_i são os valores de interferência estimados pelo espalhamento na amostra.

3.5.2.4 Variação do Desvio Normal (SNV)

O *SNV* também é um método de correção de espalhamento aditivo e multiplicativo, semelhante ao *MSC* (STEVENS e RAMIREZ – LOPEZ, 2014). A correção é baseada na normalização de cada espectro com seu respectivo desvio padrão (Equação 7):

$$X_{ik'} = \frac{X_{ik} - X}{S_i}$$
(7)

A normalização é utilizada para remover a variação das respostas espectrais para cada variável. Cada espectro é divido por um fator de normalização (S_i); como resultado todas as amostras estarão numa mesma escala (X_{ik}) (GEMPERLINE, 2006; BARNES *et al.*, 1989).

3.5.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

De acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM), a Análise de Componentes principais, ou simplesmente PCA (Principal Component Analysis), é um procedimento matemático para resolver uma série de dados em componentes ortogonais, cujas combinações lineares aproximam os dados originais para qualquer grau de precisão desejada. Como sucessivos componentes principais são calculados, cada componente representa a quantidade máxima possível de variância residual no conjunto de dados (BURNS e CIURCZAK, 2007). A primeira componente, PC1, é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados originais. A segunda componente principal, PC2, tem a direção máxima de variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1, sendo que as componentes subsequentes são ortogonais às anteriores, representando assim a máxima variância restante (FERREIRA, 2015). A análise *PCA* é um método de classificação não supervisionado, pois *a priori* não se tem o conhecimento das classes pertencentes do conjunto de dados em análise (*METROHMNIRSYSTEMS*, 2013, MATOS *et al* 2003). *PCA* é uma ferramenta quimiométrica que permite extrair de uma determinada matriz de dados informações relevantes para seu entendimento. Desta forma, com aplicação do *PCA* é possível fazer uma simplificação da dimensão original dos dados, modelar, detectar amostras anômalas (*outliers*), selecionar variáveis relevantes para determinados sistemas, classificar e prever novas amostras no modelo de calibração (MATOS *et al.*, 2003).

Como ponto de partida para a análise exploratória *PCA*, a matriz de dados X (dados bidimensionais) é ilustrada pela Equação 8, onde as linhas representam a identidade das amostras e as colunas as variáveis em estudo para as respectivas amostras (FERREIRA, 2015).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{X}_{2}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{X}_{1}^{\mathrm{T}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} & \mathbf{X}_{12} & \dots & \mathbf{X}_{1J} \\ \mathbf{X}_{21} & \mathbf{X}_{22} & \dots & \dots & \mathbf{X}_{2J} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & \mathbf{N} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & \mathbf{N} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & \mathbf{N} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{N} & \mathbf{N} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} & \mathbf{X}_{2} & \dots & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} \end{bmatrix}$$
(8)

Cada amostra é representada por um vetor linha (X_i) e cada variável por um vetor coluna (X_j) , indicado separadamente na Equação 9 (FERREIRA, 2015; BEEBE e KOWALSKI,1986).

$$\mathbf{X}_{i}^{\mathrm{T}} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{i1} & \mathbf{X}_{i2} & \mathbf{X}_{i3} & \dots & \mathbf{X}_{IJ} \end{bmatrix} \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{X}_{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1J} \\ \mathbf{X}_{2J} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{X}_{IJ} \end{bmatrix}$$
(9)

Matematicamente, o procedimento da análise de componentes principais pode ser descrito como a decomposição da matriz de dados X (I x J) em duas matrizes (Equação 10), uma chamada de escores T, e uma matriz ortonormal de pesos L (do inglês *Loadings*). Os escores expressam as relações entre as amostras, enquanto que os pesos indicam as relações entre as variáveis (FERREIRA, 2015).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{L}^{\mathrm{T}} \tag{10}$$

Havendo correlação entre as variáveis originais, a *PCA* produz uma compressão do conjunto de dados, utilizando apenas um subconjunto dos J componentes principais, da matriz **X** (Equação 11) em termos da soma de várias matrizes expressando a dimensionalidade intrínseca do conjunto de dados (FERREIRA, 2015; GELADI e KOWALSKI, 1986). O conjunto de dados restantes, matriz resíduos (X_{Res}) apresentam informação irrelevante ou aleatória.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{l}_1^{\mathrm{T}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{l}_2^{\mathrm{T}} \end{bmatrix} + \cdots + \begin{bmatrix} \mathbf{t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{l}_A^{\mathrm{T}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{E} \end{bmatrix}$$
(11)

$$\mathbf{X}_{\text{Res}} = \sum_{\alpha=1}^{A} \mathbf{t}_{\alpha} = \mathbf{T}$$

Adaptado de Ferreira, 2015.

3.5.4 Análise Discriminante Linear (LDA)

A análise discriminante linear (*Linear Discriminant Analysis - LDA*) é um método de classificação supervisionado, onde as informações pertinentes às classes dos dados estão disponíveis e é utilizada para construção de um modelo discriminatório. O foco central da análise *LDA* é encontrar combinações lineares da matriz X de dados das *J* variáveis observadas que melhor separem os subgrupos dos dados informados, onde amostras de classe semelhantes sejam discriminadas de amostras de outra classe através de uma superfície de classificação linear no espaço de dimensão J (FERREIRA, 2015; GUO, 2010; LACHENBRUCH, 1975).

A análise *LDA* tem sido aplicada na classificação de amostras de queijo ralado (GORI *et al.*, 2012), óleo vegetal extra virgem (SINELLI *et al.*, 2010) e óleos de canola, girassol, milho e de soja (GAMBARRA NETO *et al.*, 2009) de acordo com as propriedades físicas e químicas, processos de obtenção e propriedades espectroscópicas. Brito *et al.*, (2013) e Ferreira (2015) citam que o procedimento de análise se baseia na seleção de um número menor de comprimentos de onda (*J*) em relação ao número de amostras (*I*), assumindo assim uma relação linear entre as classes das amostras. Alguns algoritmos foram desenvolvidos como forma de aprimorar a seleção das variáveis como *Successive Projections Algorithm*

(*SPA*) (SILVA *et al.*, 2012; PONTES *et al.*, 2005), *Genetic Algorithm* (*GA*) (PONTES *et al.*, 2005) e Fórmula de *Stepwise* (*SR*) (CANECA *et al.*, 2006; OSBORNE *et al.*, 1993). Estes algoritmos também atuam na redução de colinearidade entre os comprimentos de onda. Segundo Jiang *et al.*, (2002), os algoritmos de seleção de variáveis melhoram a interpretação da relação entre os dados espectrais com a composição da amostra.

3.6 Processamento de imagens digitais

A cor dos alimentos é um dos principais atributos avaliados por toda cadeia de produtos alimentares, porém, geralmente a avaliação destes produtos é subjetiva na percepção do olho humano (PAHTHARE *et al.*; 2013; WU e SUN, 2013). Desta forma, usualmente a ciência e tecnologia de alimentos usa de parâmetros instrumentais de medição de cor, representados pela *CIE* (*Comission Internationale de I'clairage*) 1976 *L*a*b** ou o espaço de cor *CIELAB* pela utilização de colorímetros comerciais (*CIE*, 1978). No entanto, estes colorímetros conseguem avaliar uma pequena área, com superfície entre 10 a 30 mm², não podendo assim representar a variação de cor de um alimento com uma única medida (KANG *et al.*, 2008).

A aplicação de sistemas de imagem digitais têm se destacado consideravelmente nos últimos anos, sendo que, em particular, estudos com alimentos vêm sendo focados na determinação de cor pela obtenção do espaço de cor *CIE L*a*b**. Um dos aspectos mais importantes do uso do sistema de imagens digitais é a etapa de processamento das imagens, onde câmeras digitais obtém valores expressos em *RGB (red, green and blue)*, os quais precisam ser transformados no espaço CIE L*a*b* (WU e SUN, 2013).

Na literatura são encontrados trabalhos direcionados para diagnósticos médicos, automação de manufatura, vigilância aérea, sensores remotos e mais recentemente no campo de classificação e seleção automática de alimentos (WU e SUN, 2013; SUN, 2003). As técnicas usadas na análise de imagens incluem aquisição de imagem, pré-processamento e interpretação da imagem pela quantificação e classificação de imagens e objetos de interesse das imagens (NARENDRA; HAREESH, 2010).

A classificação de alimentos se baseia na avaliação visual de inspeção da qualidade realizada por classificadores. No entanto, segundo Narenda e Hareesh. (2010), uma classificação com melhor custo-benefício, consistente e mais precisa pode ser atingida com a visão computacional para seleção e classificação dos melhores produtos. Na literatura de análise por imagens foram reportadas a utilização do sistema eletrônico para classificar frutas com massa com 1 grama de precisão, por diâmetro de 1 mm de precisão, pela cor, injúria, formato e densidade. Os equipamentos usados para análises de imagens são geralmente compostos por uma câmara, lente, fonte de luz, e computador (HAHN, 2002; SARKAR e WOLFE. 1985; VON BECKMANN e BULLEY, 1978). A Figura 4 apresenta de maneira simplificada o funcionamento do sistema de classificação por imagem.



Figura 4- Modelo de sistema por imagem de alimentos. Adaptado de Wang e Sun (2002).

A coloração externa das frutas é um importante parâmetro de identificação visual do amadurecimento. A mudança precoce de cor da casca pode ser visualizada durante o período de amadurecimento dos frutos (NARENDA; HAREESH; 2010).

Deste modo, a mudança de cor da casca no período da colheita, assim como durante a comercialização podem ser usadas como métodos de seleção e classificação. As técnicas de segmentação, como o *thresholding*, baseadas na diferença de coloração espacial podem ser usadas para quantificar a variação de cor da casca desde estádios de maturação iniciais (AMARASINGHE e SONNADARA; 2009).

Amarasinghe e Sonnadara (2009), através da técnica de processamento de imagens *RGB* e do espaço de cor desenvolvido por Ohta avaliaram o índice de mudança de cor do mamão papaia *Red Lady* de acordo com a maturação dos frutos. Os autores Camelo e Gomes (2004); Hahn (2002); Jahns *et al* (2001) e Arias *et al.*, (2000) compararam o índice de mudança de cor do tomate através do processamento de imagens em diferentes espaços de

cores (*RGB* e *CIE* $L^*a^*b^*$). Já Slamet *et al.*, (2007) desenvolveram um algoritmo de classificação do mamão papaia *exotica* em relação aos diferentes pesos e tamanhos dos frutos comercializados através do processamento de imagens *RGB*. Dentre as combinações realizadas, utilizando-se a área e diâmetro médio dos frutos foi possível obter 94,6% de precisão na classificação dos frutos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento em análise foi realizado nos laboratórios de Automação e Controle de Processos em Alimentos (LACPA) e no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), ambos localizados na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – São Paulo.

Amostras de mamão *Golden* (n = 66) foram adquiridas no mercado varejista da cidade de Campinas oriundas do pomar comercial Frutas Doce Mel, em 03 estádios de maturação: EM1 – Estádio de maturação 1; EM2 – Estádio de maturação 2; EM3 – Estádio de maturação 3, ao longo de um período de quatro meses. As frutas foram classificadas conforme adaptação do método sugerido no Programa Nacional de Modernização da Horticultura da CEAGESP (2003) (Tabela 2) de acordo com a coloração amarelada de cor da casca.

Estádio de	Caracter	rísticas visuais		
visual realizada pela CEAGESP.				
Tabela 2 - Características visuai	dos estádios de maturaçã	o do mamão Gol	<i>lden</i> adaptadas	da análise

Maturação (EM)		Características visuais	
EM1	Fruto amadurecendo, mudando de cor, primeiros sinais amarelos que não		
		devem cobrir mais que 25 % da casca.	
	EM2	Fruto ¹ / ₂ maduro, 25 a 50 % da casca amarelada.	
	EM3	Fruto maduro, 50 a 100% da casca amarelada.	

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3 Adaptado de CEAGESP (2003).

Após a aquisição dos frutos, estes foram transportados para análises não destrutivas, através de caracterizações físicas, tomadas de imagens digitais e uso do espectrômetro portátil no *NIR*. Para as medidas espectrais no *NIR* foram medidos o espectro de absorbância em quatro pontos na região equatorial de cada fruto. Sendo o mamão dividido em quatro regiões de referência (A, B, C, D) na secção circular e um ponto de medição para cada seção longitudinal, da respectiva seção circular (Figura 5). A sequência das análises realizadas através do sistema por imagem e pelo espectrômetro portátil no *NIR* (análises não

destrutivas), assim como as análises físico-químicas (análises destrutivas), estão descritas no Fluxograma (Figura 6).



Figura 5- Pontos rotulados para medição dos espectros no *NIR*. Adaptado de Hsieh and Lee (2009).



Figura 6- Fluxograma das análises de caracterização dos atributos de qualidade e de classificação não destrutiva do mamão *Golden*.
4.1 Caracterização Física e morfológica

As amostras de mamão *Golden* adquiridas foram pesadas em balança analítica digital, Gehaka (BG – 4000), com capacidade máxima de 4040 gramas e precisão de 0,01 g.

As medidas de comprimento e diâmetro foram medidas em dois pontos por fruto. O comprimento foi medido como a distância entre a inserção do pedúnculo e o estigma, e o diâmetro em duas seções com maior espessura. Foi utilizado paquímetro digital Mitutoyo IP 65 com escala de 0 - 150 mm.

4.2 Análises físicas e químicas do mamão Golden

4.2.1 Umidade

O teor de umidade da polpa do mamão *Golden* foi determinado pelo método gravimétrico, em estufa (QUIMIS-Q317M32) à 105°C pela secagem de 5 g de amostra durante 24 horas, pesagem até peso constante AOAC (2005).

4.2.2 Cor da casca e polpa

A cor da casca das amostras foi realizada pelo colorímetro *HunterLab* (*UltraScanVis HunterLab*, *USA*) em quatro pontos por fruto na região equatorial. Os resultados foram expressos pela leitura direta de reflectância da casca entre 400 e 700 nm, dos parâmetros *Hunter L* a* b** utilizando iluminante D65. O sistema *Hunter* se baseia na utilização de três coordenadas na aferição de cor, onde L (0 = preto e 100 = branco) refere-se à luminosidade da amostra; a^* está relacionada ao tom avermelhado (a^{*-} = cor verde e a^* + = cor vermelha) e ao tom amarelado (b^*) (b^{*-} = cor azul e b^* + = cor amarela) (HUNTERLAB, 2007). Em adição foi utilizado o índice *chroma* (c) (Equação 12) o qual descreve o grau de saturação ou intensidade de cor. Por fim, foi determinado o ângulo *hue* (h) (Equação 13), que representa a mudança de cor da fruta, (0° = vermelho; para 90^\circ = amarelo; para 180° = verde e para 270° (Azul).

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$
(12)

Ângulo
$$h = \arctan(b^*/a^*)$$
 (13)

A quantificação da cor da polpa dos frutos foi realizada em dois pontos do fruto, sendo tomado um ponto de cada lado oposto na seção longitudinal de maior diâmetro. Os resultados foram expressos pela leitura direta de reflectância dos parâmetros CIE $L^* a^* b^*$ e índices cromáticos *c*, *h* com iluminante D65.

4.2.3 Firmeza da polpa

As análises de textura dos frutos em diferentes estádios de maturação foram realizadas por um texturômetro (*TA. TX Plus, Stable Micro Systems, UK*, Inglaterra), utilizando o software *Texture Expoent* 32. Foi utilizado um *probe* de aço inoxidável de 6 mm, com penetração máxima de 20 mm e velocidade de 1 mm/s. Para cada amostra foram tomadas 2 leituras, uma para cada lado representado pelo maior diâmetro do fruto. O valor médio da ruptura máxima (N) de cada amostra foi utilizado como resultado de firmeza das polpas.

4.2.4 Sólidos solúveis (SS) e pH

Para medição dos parâmetros físico – químicos foi realizado o corte longitudinal dos frutos em relação ao maior diâmetro, em seguida as duas partes foram homogeneizadas, em separado, através de um *mixer* (Philips Walita, RI7630). O teor de sólidos solúveis e pH foram determinados em duplicata para cada parte do fruto. Para determinação do teor de SS foi utilizado um refratômetro digital de bancada com correção automática de temperatura (Atago DR-A1, Atago, Japão), sendo os resultados expressos em °Brix. O pH foi medido utilizando um medidor de pH (Kasvi K39 – 2014B), conforme procedimento descrito pela *AOAC* (2005).

4.2.5 Ácido ascórbico (AA)

A concentração do ácido ascórbico das polpas de mamão *Golden* foi determinada pelo método 967.21 (AOAC, 2005). Neste método é realizada a titulação das amostras contendo AA ácido ascórbico com a solução 2,6 – diclorofenolindofenol, utilizando as modificações descritas por Benassi e Antunes (1988) que substituíram a solução de extração padrão (ácido

metafosfórico) por solução de ácido oxálico. Uma solução de ácido L-ascórbico foi utilizada como padrão. A concentração de ácido ascórbico das amostras foi calculada de acordo com a Equação 14, onde se faz correção (Equação 14) com a solução padrão de ácido ascórbico.

$$C_{aa} = \frac{V_t. f. diluição}{M}$$
(14)

Onde: $V_t = (V_{Gasto, amostra} - V_{Branco})$ - volume do titulante (mL) onde $V_{Gasto, amostra}$ representa o volume de amostra titulado em ml e V_{Branco} expressa o volume gasto de Ácido oxálico em ml ; f = fator de correção da solução padrão de Ácido ascórbico (Equação 15); M = Massa do extrato (20 g).

$$f = \frac{V_{st} \cdot C}{V_t}$$
(15)

Onde: V_{st} = volume da alíquota de 10 mL; C = concentração da solução (mg/mL) V_t = volume do titulante de ácido ascórbico (mL).

4.2.6 Carotenoides totais da polpa

O teor de carotenoides da polpa foi determinado de acordo com metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (1999), baseada na extração dos carotenoides com acetona, seguida de separação em éter de petróleo, diluição em balão volumétrico e posterior leitura em espectrofotômetro. O resultado, expresso em termos de licopeno (μ g/g), foi calculado de acordo com a Equação 16.

$$C_{TP} = \frac{Abs. V. 10^{6}}{A_{1cm}^{1\%} . m. 100}$$
(16)

Onde: C_{TP} = Carotenoides totais da polpa; V = Volume da diluição (mL); Abs = Absorbância máxima lida no espectrofotômetro no intervalo de 420 a 520 nm; A_{1cm} = Absortividade máxima do licopeno em éter de petróleo (3450) segundo Davies (1976); m = massa da amostra inicial em base úmida (g).

4.3 Análises por imagem digital *RGB*

Imagens digitais das amostras (Figura 7) foram obtidas utilizando uma câmera digital Cyber Shot 5 MP (Sony, Japan) com imagens de dimensões 2592 x 1944 pixels no formato *RGB (Red, Green, Blue)* instalada numa cabine escura. A câmera foi colocada (Figura 8) num tripé com distância ajustada de 17,5 cm diretamente sobre as amostras. Para aquisição das imagens na região longitudinal, como referência foram tomadas as seções circulares AB e CD, respectivamente. Os frutos foram colocados individualmente na cabine escura com luz controlada por uma fonte de luz *LED* (*light-emitting diode*) branca (*Golden*, São Paulo, Brasil), e potência de 100 W. A cabine de aquisição foi mantida fechada para bloquear a iluminação do meio ambiente sobre os frutos. A câmera foi operada manualmente, com abertura de lente configurada para f 4.0 num intervalo de 1/60s e sensibilidade (*ISO*) de 200.



Figura 7- Imagens digitais de mamão *Golden* em 3 estádios de Maturação. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.



Figura 8- Sistema de aquisição de imagens digitais RGB.

4.4 Processamento de imagem digital RGB

As imagens do mamão *Golden* gravadas no formato *JPEG* (Joint Photographic Experts Group) foram analisadas através do programa *ImageJ* (*National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA*). Para exclusão do plano de fundo foi utilizada a ferramenta *Wand* (<u>https://imagej.nih.gov/ij/macros/tools/WandAutoMeasureTool.txt</u>), e com auxílio de ajuste manual foi obtida a superfície da casca dos frutos. As imagens *RGB* foram convertidas através do *plugin* (*Color Space Converter* (<u>https://imagej.nih.gov/ij/plugins/color-spaceconverter.html</u>) (IMAGEJ, 2006) para as coordenadas de cor $L^*a^*b^*$. Cada coordenada representa, respectivamente, a luminosidade (de 0 a 100), tom esverdeado (-100 a 100) e amarelado (-100 a 100) das frutas. Na Figura 9 é mostrada cada etapa do processamento de imagens do mamão *Golden* no espaço de cor $L^*a^*b^*$.



Figura 9 - Resultado dos espaços de cores $L^*a^*b^*$ obtidos para o mamão *Golden*.(a) imagem original da amostra; (b) amostra no espaço de cor L^* ; (c) amostra no espaço de cor a^* ; (d) amostra no espaço de cor b^* .

 $L^* =$ luminosidade; $a^* =$ tom esverdeado; b^* tom amarelado.

Como referência para os valores $L^*a^*b^*$ calculados pelo processamento das imagens digitais, foi utilizado o colorímetro Hunter $L^*a^*b^*$ (*UltraScanVis HunterLab, USA*), com abertura de 0,375 in (0,95 cm), iluminante D65 e ângulo de visão de 10°.

4.5 Medidas espectrais na região do infravermelho próximo (*NIR*)

A aquisição dos espectros foi realizada utilizando um espectrômetro portátil no *NIR* (*DLP NIRscan Nano Evaluation Module (EVM), Texas Instruments - Dallas, USA*). Este equipamento conta com detector de onda de Arsenieto de Índio e Gálio (*InGaAs*). Foram medidos espectros por absorbância no intervalo de 900 a 1700 nm de comprimento de onda, com incremento de 3,51nm. O espectrômetro é controlado pelo programa *NIRscanNano GUI* v.1.1.9.

Uma média de quatro espectros de absorbância foram medidas para cada fruta das 66 amostras de mamão papaia *Golden* na região equatorial dos frutos. Os espectros foram obtidos diretamente na casca da fruta intacta.

4.5.1 Análises quimiométricas: PCA e LDA

Nas análises quimiométricas foram determinadas as relações qualitativas entre as medidas instrumentais (espectrômetro no *NIR*) e os estádios de maturação como referência. Como forma de se realizar a classificação dos estádios de maturação do mamão *Golden*, foi realizada análise exploratória dos dados pela aplicação da Análise de componentes principais (*Principal Component Analysis - PCA*) no intervalo de 900 a 1700 nm.

Como método supervisionado de classificação utilizou-se a análise discriminante linear (*Linear Discriminant Analysis - LDA*), com aplicação de validação cruzada (*leave one out cross validation*). Para realizar a redução do número de comprimentos de onda (variáveis), foi utilizado o método de seleção direta (*Forward selection*)/*Stepwise regression (FS/SR*). A seleção direta adiciona individualmente variáveis ao modelo de acordo com o nível de significância p - *value* (p < 0,05) para inclusão de novas variáveis, sendo que este processo se encerra quando o último comprimento de onda de entrada não apresentar diferença significativa (p<0,05) em relação aos demais, ou todas as variáveis terem sido incluídas no modelo.

Os espectros no NIR foram tratados pelo programa The Unscrambler v. 9.7 (CAMO-Computer Aided Modeling PROCESS AS, Trondheim, Norway). O método de seleção direta FS/SR foi realizado pelo programa MINITAB (Release 14.12, from Minitab Inc, USA). As amostras anômalas (*outliers*) identificadas na análise *PCA* foram removidas quando necessário através da análise de variância de resíduos *vs*. alavancagem (*Leverage*) (NAES *et al.*; 2002).

4.6 Análises estatísticas dos resultados físico-químicos

Foram realizadas análises de variância (*ANOVA*) para os resultados das análises físicoquímicas com objetivo de relacionar com os diferentes estádios de maturação. Assim como análises de correlação entre os parâmetros de qualidade da fruta. Para realização das análises estatísticas foi usado o software *MINITAB*® (*Release 14.12, from Minitab Inc, USA*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização morfológica dos frutos

A escala visual desenvolvida pela CEAGESP (2003) foi utilizada como referência inicial para as caracterizações físicas e físico-químicas dos mamões *Golden*. Os resultados das medidas de comprimento, diâmetro e massa dos 66 frutos utilizados no experimento estão apresentados na Tabela 3 para os diferentes estádios de Maturação (EM) das amostras.

Tabela 3 - Caracterização física de acordo com 3 estádios de maturação do mamão *Golden* (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

Estádio de	N	Dimens	Massa (g)	
Maturação	IN	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	
EM1	28	$13,83 \pm 0,93^{a}$	$8,94 \pm 0,56^{a}$	$534,95 \pm 95,98^{\rm a}$
EM2	15	$13,82 \pm 0,92^{a}$	$8,86 \pm 0,39^{a}$	$519,18 \pm 51,72^{a}$
EM3	17	$13,96 \pm 1,10^{a}$	$8,66 \pm 0,56^{a}$	$499,40 \pm 89,70^{a}$

Valores médios numa mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente (p <0,5) pelo teste de Tukey. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3; N = Número de amostras.

Os frutos pertencentes a todos os estádios de maturação, de acordo com sua massa média, foram caracterizados como classe G (vide Anexo 1), segundo metodologia da CEAGESP (2003). Dentre as amostras utilizadas no experimento algumas apresentaram manchas cobrindo acima de 5,0 % da casca (CEAGESP, 2003), sendo estas analisadas separadamente no (item 5.4).

5.2 Análises físicas e químicas para 3 estádios de maturação

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios dos atributos físico-químicos da polpa para as 66 amostras de mamão *Golden* utilizadas, de acordo com a classificação visual da cor de casca.

Tabela 4 – Resultado das análises de físico – químicas da polpa para os 3 estádios de maturação do mamão *Golden* (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

Parâmetro	Estádio de Maturação	Mín	Máx	Média ± Dp ^a
Sólidos solúveis	EM1	6,93	13,93	$11,67 \pm 1,77^{a}$
(SS)	EM2	11,57	13,43	$12,68 \pm 0,55^{a}$
(°Brix)	EM3	10,60	13,40	$12,14 \pm 0,91^{a}$
	EM1	7,53	93,56	$43,9 \pm 25,4^{a}$
Firmeza (N)	EM2	10,59	35,08	$19,4 \pm 9,0^{b}$
	EM3	1,31	19,19	$9,1 \pm 5,3^{b}$
	EM1	0,86	0,91	0,88±0,01a
Umidade (%)	EM2	0,86	0,92	0,88±0,02a
	EM3	0,87	0,92	0,88±0,01a
	EM1	5,60	6,04	$5,84 \pm 0,13^{a}$
pH	EM2	5,59	5,98	$5,81 \pm 0,13^{a}$
	EM3	5,56	5,91	$5,77 \pm 0,10^{a}$
	EM1	59,37	140,52	$98,4 \pm 19,1^{a}$
Acido ascorbico $(A A) (mg/100g)$	EM2	63,08	128,73	$101,5 \pm 15,9^{a}$
(AA) (IIIg/100g)	EM3	59,37	139,98	$92,1 \pm 28,6^{a}$
Constanti los tatais	EM1	9,18	23,03	$16,5 \pm 4,1^{a}$
Carotenoides totais	EM2	6,54	26,95	$17,2 \pm 5,4^{a}$
(µg/g)	EM3	7,38	21,78	$15,3 \pm 3,3^{a}$

Valores médios numa mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente (p <0,05) pelo teste de Tukey. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. Dp: Desvio padrão

Foi possível observar um aumento do teor de SS para frutos classificados como EM2, porém, não foram observadas diferenças significativas (p<0,05) entre os estádios de maturação, assim como para os atributos de umidade, pH, ácido ascórbico e carotenoides totais. Esta tendência também foi observada em trabalhos realizados por Resende *et al.*, (2012); Bron e Jacomino (2006); Zhou e Paull (2001) e Selvaraj *et al.*, (1982). Estes autores mencionaram em seus trabalhos que o mamão a ser comercializado não deve ser colhido com teor de SS inferior a 11,50 °Brix, o que corresponderia a 6,0% da coloração amarelada da casca. No entanto, foram encontrados no varejo valores de SS abaixo do indicado para o consumo, assim como altos teores deste atributo para amostras de estádios de maturação EM1, EM2 e EM3.

As análises de firmeza da polpa, AA e carotenóides totais foram os parâmetros que apresentaram grande variação entre frutos classificados no mesmo estádio de maturação (CV

= 25%). Não sendo então possível diferenciar significativamente (p<0,05) amostras classificadas nos 3 estádios de maturação. Os mamões do estádio 1 apresentaram firmeza da polpa significativamente (p<0,05) maior que as amostras classificadas nos estádios 2 e 3.

Para fins de comercialização, frutos considerados climatéricos como o mamão *Golden* devem apresentar firmeza de polpa menor que 20 N (KIM *et al.*, 1999; BLANKENSHIP e UNRATH, 1998). No entanto, dentre os frutos do estádio inicial de maturação (EM1) adquiridos no varejo foram encontrados mamões *Golden* com baixa firmeza da polpa. O amolecimento da firmeza da polpa do mamão é predominante encontrada com o amadurecimento do fruto (GONZALEZ-AGUILAR *et al.*, 2009; LAZAN *et al.*, 1989), representado pelo estádio de maturação EM3.

O teor de AA apresentou oscilações entre os estádios EM1 e EM3, o que segundo Nogueira *et al.*, (2002), o decréscimo de AA pode ser explicado pela atuação da enzima ácido ascórbico oxidase no período de amadurecimento. Porém, as concentrações médias de AA apresentaram um alto desvio padrão (CV = 25%) para amostras classificadas no mesmo estádio de maturação. Este fato pode ser explicado pela metodologia adotada (AOAC, 2005), onde a determinação de AA é realizada por titulação através da redução do corante azul 2,6 dicloroindofenol pelo ácido ascórbico em solução rósea. Todavia, este método de referência pode apresentar imprecisão, pois outros compostos redutores podem reagir com o corante, levando a valores superestimados de AA, contribuindo com a variabilidade dos dados experimentais (EITENMILLER *et al.*, 2008).

O teor de carotenoides totais da polpa das amostras utilizadas não apresentaram diferença significativa (p<0,05) entre os 3 estádios de classificação. No entanto, assim como para a análise do teor de AA, a concentração de carotenoides também apresentou desvio padrão relativamente alto (CV = 25%). A metodologia para determinação do teor de carotenoides totais da polpa do mamão *Golden* foi baseada no teor de licopeno (carotenóide predominante) (Rodriguez-Amaya, 1999). No entanto, a autora salienta que apesar de atrativo pela simplicidade pode apresentar informações insuficientes. Exceto, como neste experimento se faça uma estimativa do teor total do pigmento. Outro fator que podem colaborar para a variabilidade dos dados está no fato de que para análise de carotenoides é necessário: a conclusão da análise no menor tempo possível, exclusão do O₂, proteção contra luz, altas temperaturas e solventes de elevada pureza (SCHIEDT e LIAAEN-JENSEN, 1995; BRITTON, 199; DAVIES, 1976).

As propriedades físicas de cor da casca pela determinação quantitativa das coordenadas $L^*a^*b^*$ e índices cromáticos c e h pelo colorímetro são mostrados na Tabela 5.

Parâmetro	Estádio de Maturação	Mín	Máx	Média ± Dp ^a
	EM1	44,92	60,20	55,66±3,01 ^b
L^*	EM2	54,95	68,58	61,09±3,41ª
	EM3	55,44	67,16	62,08±3,32ª
	EM1	-10,06	-1,25	$-5,01\pm2,08^{b}$
a^*	EM2	-2,30	4,26	1,48±2,26ª
	EM3	-2,46	8,29	2,87±3,68ª
	EM1	27,45	44,92	$39,14\pm3,60^{b}$
b^*	EM2	38,21	51,44	$45,54\pm4,42^{a}$
	EM3	42,53	55,12	49,01±3,95ª
	EM1	29,23	45,04	39,53±3,41 ^b
<i>c</i> *	EM2	38,37	51,88	45,68±4,44ª
	EM3	42,59	55,65	49,16±4,05ª
	EM1	92,41	110,10	97,64±3,68ª
h	EM2	84,27	93,33	88,36±3,02 ^b
	EM3	78,01	93,34	$86,85\pm4,36^{b}$

Tabela 5 – Resultados das análises físicas da casca para 3 estádios de maturação (3 EM) do mamão *Golden* (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

Valores médios numa mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente (p <0,05) pelo teste de Tukey. L^* = luminosidade; a^* =tom esverdeado; b^* tom amarelado; c= croma; h=ângulo hue. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. Dp: Desvio padrão.

Foi observada diferença estatística (p<0,05) entre os frutos classificados nos estádios de maturação EM2 e EM3 de mamões pertencentes ao estádio EM1 para as coordenadas $L^*a^*b^*$, assim como para os índices cromáticos c e h. Dentre as coordenadas de cor existentes, o ângulo *hue* é a medida mais apropriada para expressar a variação da coloração durante o amadurecimento de FLVs (McGUIRRE, 1992). Da Tabela 5 foi verificado um decréscimo do valor de h com o desenvolvimento da cor amarelada da casca.

Na Tabela 6 foram relacionados os coeficientes de correlação dos atributos físicos de cor da casca com os atributos físico-químicos da polpa dos mamões *Golden*.

	L^*	<i>a</i> *	b^*	с*	h	SS	pН	Firmeza	Carotenoides
a^*	0,78ª								
b^*	0,79ª	$0,70^{a}$							
с*	0,78ª	0,68ª	1,00 ^a						
h	-0,78 ^a	-0,99ª	-0,71ª	-0,69ª					
SS	0,16	0,21	-0,07	-0,08	-0,20				
рН	-0,04	-0,02	-0,27 ^b	-0,27 ^b	0,04	0,25			
Firmeza da polpa	-0,50ª	-0,64ª	-0,47ª	-0,45ª	0,65ª	-0,38 ^a	0,27 ^b		
Carotenoides totais totais	0,29 ^b	0,12	-0,03	-0,03	-0,12	0,59ª	0,34 ^b	-0,04	
AA	-0,00	0,03	-0,00	-0,01	-0,03	0,03	0,15	0,05	0,03

Tabela 6 - Coeficientes de correlação entre parâmetros de cor da casca e físico- químicos em 3 estádios de maturação da polpa de mamão *Golden* (n=66) pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

^a Correlações significativas (p <0,01).

^b Correlações significativas (p<0,05).

 L^* = luminosidade; a^* =tom esverdeado; b^* tom amarelado; c= croma; h=ângulo hue.

AA = Ácido ascórbico; SS = teor de sólidos solúveis.

Foi observada uma correlação positiva significativa (p<0,01) entre as coordenadas de cor L*a*b* e o índice cromático *chroma*, assim como entre o ângulo *hue* e a firmeza da polpa, e teor de SS e carotenóides totais da polpa. No entanto foi verificado correlação negativa significativa (p<0,05) entre o teor de carotenoides totais e a coordenada L* e pH da polpa. Valores médios do ângulo *hue* foram negativamente correlacionados (p<0,01) com as coordenadas L*a*b* e índice *c*, assim como entre teor de SS e firmeza da polpa do mamão. Também foi encontrada correlação negativa significativa (p<0,05) entre valores médios de pH com a firmeza da polpa, assim como com as coordenadas b* e *c*. Assim, a despigmentação da cor verde e formação da cor amarelada da casca do mamão *Golden* estão relacionadas com o aumento da concentração de sólidos solúveis e diminuição da firmeza da polpa das amostras adquiridas.

As propriedades físicas de cor da polpa pela determinação quantitativa das coordenadas $L^*a^*b^*$ e índices cromáticos *c* e *h* pelo colorímetro são apresentados na Tabela 7.

Parâmetro	Estádio de Maturação	Mín	Máx	Média ± Dp ^a
	EM1	50,77	65,64	$57,20 \pm 3,59^{a}$
L^*	EM2	45,92	61,63	$55,28 \pm 3,98^{a}$
	EM3	44,78	64,83	$55,60 \pm 5,25^{a}$
	EM1	-3,49	9,33	$3,6 \pm 3,70^{a}$
a^*	EM2	4,36	16,12	$8,58 \pm 3,04^{\rm b}$
	EM3	5,54	15,77	$8,92 \pm 3,01^{b}$
	EM1	16,63	34,63	$26,54 \pm 4,23^{a}$
b^*	EM2	25,53	32,87	$30,60 \pm 2,04^{b}$
	EM3	23,94	35,13	$29,99 \pm 3,22^{\rm b}$
	EM1	16,7	34,66	$26,87 \pm 4,22^{a}$
с*	EM2	28,59	34,33	$32,04 \pm 1,60^{b}$
	EM3	16,7	34,66	$31,19 \pm 3,14^{b}$
	EM1	70,12	92,06	$81,49 \pm 6,88^{a}$
h	EM2	57,73	82,25	$74,25 \pm 6,02^{b}$
	EM3	58,62	79,32	$73,16 \pm 6,35^{b}$

Tabela 7– Resultados das análises de cor da polpa para 3 estádios de maturação (3 EM) do mamão *Golden* (n=66) classificados pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

Valores médios numa mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente (p <0,05) pelo teste de Tukey. L^* = luminosidade; a^* =tom esverdeado; b^* tom amarelado; c= croma; h=ângulo hue. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. Dp: Desvio padrão.

Dentre parâmetros de cor da polpa analisados, foi observado diferença significativa (p<0,05) entre amostras classificadas como EM1 de frutos classificados nos estádios EM2 e EM3, segundo as coordenadas $a^* b^*$ e índices cromáticos c^* e h. No entanto em relação à coordenada L^* não foi observada diferença significativa (p<0,05) entre os mamões *Golden* classificados nos 3 estádios existentes. Estes resultados estão de acordo com trabalho realizado por Fabi *et al.*, (2007), onde foi reportado que os carotenoides licopeno, β -criptoxantina e β -caroteno contribuem no desenvolvimento da cor da polpa no período de amadurecimento.

5.2.1 Análises de amostras anômalas

Foram encontrados mamões *Golden* com atributos de qualidade fora do padrão para comercialização. Foram identificados 06 frutos para análise como mostrado pelas análises físico-químicas (Tabela 8) e suas respectivas imagens digitais (Figura 10), sendo estes frutos retirados do modelo de classificação.

Amostra	SS (°Brix)	Firmeza (N)	<i>a</i> *	<i>b</i> *	Estádio de maturação: Análise visual	Estádio de Maturação: Real
A	12,67	12,07	-1,54	40,20	1	3
В	13,30	10,73	-3,01	42,84	1	3
С	11,00	7,53	-4,95	43,00	1	-
D	13,75	10,59	4,81	48,63	2	3
E	11,10	13,86	-3,35	45,61	2	-
F	11,15	4,37	3,03	49,74	2	-

Tabela 8- Análises de atributos físico-químicos de amostras anômalas de mamão *Golden* (n = 06) classificadas pela análise visual adaptada da CEAGESP (2003).

 a^* =tom esverdeado; b^* tom amarelado;

SS = teor de sólidos solúveis.



Figura 10 - Amostras de mamões Golden com atributos de qualidade insatisfatórios encontrados no mercado varejista.

As amostras A, B e D classificadas, visualmente como EM1 e EM2, respectivamente, apresentaram baixos valores médios no teor de firmeza da polpa, porém com concentração de SS relativamente alto para os respectivos estádios de maturação. Porém, frutos climatéricos, a exemplo do mamão papaia, apresentam alta firmeza da polpa nos estádios iniciais (BRON e JACOMINO, 2006, CHITARRA e CHITARRA, 2005 e BLEINROTH, 1995), como mostrado pelas análises físico-químicas (Tabela 4).

Já a amostra C, que apresentou maior variação de tonalidade esverdeada da casca foi classificada como EM1 e os frutos E e F foram classificadas nos estádios EM2. Estas amostras apresentaram baixíssima firmeza da polpa e baixos teores de SS, abaixo de 11,50° Brix, valor este indicado para comercialização (BRON e JACOMINO, 2006; ZHOU e PAL,

2001, BLEINROTH, 1995). Entretanto, metabolicamente ocorre a degradação da pectina levando à perda de firmeza (GONZALEZ-AGUILAR *et al.*, 2009; LAZAN *et al.*, 1989) e consequente aumento no teor de ácidos orgânicos (DRAETTA *et al.*, 1975). Esta variação de atributos de qualidade do mamão pode ser relacionada a flutuações na temperatura de estocagem, combinadas com injúrias mecânicas na colheita e transporte, assim como doenças pós-colheita (NUNES *et al.*, 2006; KAUR, 1997).

Partindo do pressuposto dos parâmetros de qualidade encontrados neste trabalho, tendo a firmeza da polpa e teor de SS como os principais indicadores para comercialização do mamão (Zhou e Pall, 2001) foram realizados as seguintes reclassificações. As amostras A, B e D seriam classificadas como EM3 (estádio de maturação real) segundo o atributo de firmeza da polpa. Já as amostras C, E e F não puderam ser classificadas segundo os parâmetros físico-químicos. No item 5.3 foi apresentada a reclassificação dos frutos restantes (n=60) segundo atributos físico-químicos da polpa.

5.3 Classificação objetiva dos estádios de maturação do mamão Golden

Como forma de se estabelecer um modelo de classificação adequado para o mamão *Golden*, baseado nos atributos físico-químicos foi proposto um novo modelo de classificação como alternativa as análises visuais. Foram então utilizadas as técnicas de espectroscopia *NIR* e processamento de imagens digitais *RGB* como ferramentas de previsão de atributos físico-químicos. A nova classificação foi baseada nos resultados estatísticos encontrados para as análises físico-químicas (Tabela 4) das amostras classificadas visualmente pela cor da casca.

A metodologia desenvolvida pela CEAGESP (2003) pode apresentar equívocos, pois as análises visuais para cada estádio de maturação do mamão *Golden* é baseada no percentual da coloração amarelada na casca dos frutos. Em trabalhos realizados com o mamão *Golden*, Savakar e Anami (2015) e Oliveira (2002) salientaram que a despigmentação da cor verde para cor amarela na casca pode ser desuniforme, acarretando erros na classificação dos frutos.

Como forma de obter um parâmetro objetivo para a classificação dos estádios de maturação do mamão *Golden*, o atributo de firmeza da polpa foi escolhido como variável de classificação. A firmeza da polpa é considerada um importante atributo de comercialização, pois frutos considerados prontos para consumo devem apresentar firmeza da polpa inferior a 20 N (KIM *et al.*, 1999; BLANKENSHIP e UNRATH, 1998). Foram então estabelecidas notas de corte para o atributo de firmeza da polpa para cada estádio de maturação, sendo:

EM1 – frutos classificados no estádio de maturação 1 com firmeza da polpa maior ou igual a 33N; EM2 – frutos classificados no estádio de maturação 2 com firmeza da polpa entre 20 N e 33 N e EM3 – frutos classificados no estádio de maturação 3 com firmeza da polpa menor ou igual a 20 N.

5.3.1 Espectroscopia NIR aplicada na classificação do mamão Golden

Os espectros no intervalo do *NIR* foram medidos diretamente nas 60 amostras intactas. Sendo realizadas quatro medidas para cada amostra na região equatorial, e calculado o espectro de absorbância médio a partir destas medidas para cada amostra. Os espectros médios de absorbância no *NIR* estão representados na Figura 11, de acordo com os estádios de maturação classificados pela firmeza da polpa.

Diferentes pré-tratamentos quimiométricos foram aplicados a matriz de dados com objetivo de corrigir desvios dos dados espectrais e obter a melhor separação entre os diferentes estádios de maturação. A matriz **X** foi composta pelas amostras (n= 60) localizada nas linhas e pelas respectivas absorbâncias (n= 228) das amostras estudadas em cada comprimento de onda.

Os pré-tratamentos testados foram: derivada de primeira ordem e derivada de segunda ordem pela filtragem de *Savitzky- Golay* com polinômio de 9 pontos; além dos pré-tratamentos matemáticos *MSC* e *SNV*. Estes pré-tratamentos foram comparados com o conjunto de dados originais sem pré-tratamento (espectros centrados na média). As derivadas de 1^a e 2^a ordem acentuaram as informações espectrais, não favorecendo na criação de modelo de calibração. O pré-tratamento, *MSC* apresentou os melhores resultados na separação dos diferentes estádios de maturação dos frutos, corrigindo efeitos de espalhamento de luz e desvio da linha de base. Desta forma, os espectros obtidos foram submetidos a estes dois conjuntos de pré-tratamentos matemáticos.

Na Figura 11 (a) e Figura 11 (b) foram apresentadas as médias dos espectros de absorbância sem a aplicação de pré-tratamento e após uso do pré-tratamento *MSC*, respectivamente, no conjunto de amostras agrupados em 3 estádios de maturação.



Figura 11 - Média dos espectros de mamões *Golden* (n=60) em 3 estádios de maturação; (a) sem aplicação de pré-tratamento e (b) após aplicação do *MSC*. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

As curvas das médias espectrais apresentaram um pico próximo à região de 1450 nm de comprimento de onda, o que segundo Fernández-Espinosa (2016) e Burns e Ciurczak (2008) é característico do conteúdo de água presente nos alimentos. Esta região corresponde às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior. Além de bandas de combinação, das pontes de hidrogênio O-H em grupos hidroxilas (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Como forma de avaliar a metodologia de classificação atual, foi realizada a *PCA* no conjunto de amostras. Desta forma, foi possível fazer uma compressão dos dados originais num conjunto menor de componentes principais (*Principal Components - PCs*). Além disso, foi possível observar tendências de separação e agrupamento de classes, além da detecção de amostras anômalas (*outliers*), visando criar um modelo de classificação pela espectroscopia no *NIR*.

Na Figura 12 (a) estão representadas os gráficos de escores pela classificação do mamão *Golden* em 3 estádios de maturação, onde os estádios de maturação, EM1, EM2, e EM3, estão representados por diferentes cores e cada ponto na matriz de escores representa uma amostra. Os picos formados no gráfico de pesos (*Loadings*) (Figura 12 (b)) indicam a relevância dos diferentes comprimentos de onda nas componentes principais correspondentes, *PC*1 e *PC*2.



Figura 12- Análise de componentes principais de mamões *Golden* (n=60). (a) Gráfico de escores após aplicação do pré-tratamento *MSC*. (b) Gráfico de pesos. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

No gráfico de escores foi possível observar grande dispersão das amostras classificadas no mesmo estádio de maturação (EM1, EM2 e EM3) segundo a firmeza da polpa. Do ponto de vista quimiométrico estes desvios ocorrem, pois, mesmo amostras pertencentes a uma mesma classe podem apresentar diferenças de absorção na região do *NIR* (METROHMNIRSYSTEMS, 2013). Em termos práticos, a variabilidade encontrada pode ser devido à falha na classificação atual dos frutos, e a frutos anômalos (*outliers*). Segundo Bertrand *et al.*, (1987), a análise *PCA* tem o potencial de selecionar as amostras relevantes para calibração (independente da composição química) e identificar amostras apresentando espectros atípicos como *outliers*.

Com objetivo de selecionar comprimentos de onda menos correlacionados contendo informações relevantes do sistema e, consequentemente obter uma melhor discriminação entre os 3 estádios de maturação foi aplicado o método *FS/SR* como técnica de seleção automática de variáveis.

A partir do método *FS/SR* os comprimentos de onda - 930,07 nm, 1055,66 nm e 1154,88 nm foram utilizados na análise *LDA*. A análise *LDA* é considerada um método supervisionado, pois é possível discriminar um conjunto de amostras através do conhecimento prévio do sistema em análise (FERREIRA, 2015; GUO, 2010).

A análise *LDA* é apresentada pela matriz de classificação (Tabela 9), (classificação real) *versus* as classificações previstas utilizando os comprimentos de onda do *NIR* selecionados para análise discriminante. O número de acertos para cada estádio se localiza na

PC1 = Componente principal 1; PC2 = Componente principal 2.

diagonal da matriz e os demais elementos i \neq j representam erros na classificação (ZHANG *et al.*, 2014; TOWNSEND, 1971).

Classificação Re	al	Classificação prevista				
	EM1	EM2	EM3	Total		
EM1	11	0	4	15		
EM2	8	10	4	22		
EM3	9	5	9	23		
Acertos (%)	39,29	66,67	52,94	50,00		

Tabela 9 - Matriz de classificação dos 3 estádios de maturação do mamão *Golden* (n=60) de acordo com a análise de espectroscopia *NIR*.

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

A matriz de classificação *LDA* para a espectroscopia *NIR* não apresentou um índice geral de previsão adequado para classificação dos estádios de maturação do mamão *Golden*, segundo a firmeza de polpa. O alto índice de amostras classificadas incorretamente se deve a grande variabilidade na firmeza dos frutos classificados no mesmo estádio de maturação. Além da firmeza da polpa, outras propriedades físico-químicas, físicas e estruturais presentes nas amostras podem influenciar na medida do espectro (OZAKI *et al.*, 2006; WILLIANS e NORRIS, 1990), afetando assim na classificação dos frutos, sobretudo em relação aos frutos mais verdes (EM1) que apresentaram menor índice de classificação.

5.3.2 Classificação do mamão *Golden* pela aplicação do processamento de imagens digitais *RGB*

Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios dos parâmetros $L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$ calculados no processamento de imagens digitais (ID) classificados em 3 estádios de maturação, segundo a firmeza da polpa, num conjunto de 60 mamões *Golden*.

Parâmetro	Estádio de Maturação	Mín	Máx	Média ± Dp ^a
	EM1	31,94	51,03	$36,78\pm4,03^{b}$
L_{ID}^{*}	EM2	33,73	43,38	$38,73\pm2,37^{b}$
	EM3	34,48	58,19	45,93±6,41ª
	EM1	-23,33	-12,57	-15,29±3,31 ^b
a_{ID}^{*}	EM2	-16,86	-5,34	$-9,72\pm3,03^{b}$
	EM3	-16,55	2,31	-6,56±4,04 ^a
	EM1	33,25	43,98	36,77±2,64 ^c
$b*_{ID}$	EM2	35,65	44,52	$40,61\pm2,83^{b}$
	EM3	40,05	56,46	47,09±477 ^a

Tabela 10 – Resultados das análises de cor da casca ($L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$) para os 3 estádios de maturação (3 EM) do mamão *Golden* (n=60) determinado pelo processamento de imagens digitais *RGB*.

Valores médios numa mesma coluna seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente (p <0,05) pelo teste de Tukey. L^*_{ID} = Luminosidade estimada pelas imagens digitais; a^*_{ID} = tom esverdeado estimado pelas Imagens Digitais; b^*_{ID} = tom amarelado estimado pelas imagens digitais. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. Dp: Desvio padrão.

Os parâmetros de cor $L^*_{\rm ID} a^*_{\rm ID} b^*_{\rm ID}$ calculados pelo método de processamento de imagens *RGB* apresentaram valores médios inferiores aos encontrados pelo colorímetro (Tabela 5). Com a coordenada de cor $a^*_{\rm ID}$ frutos em estádio de maturação avançados (EM3) diferiram significativamente (p<0,05) de mamões *Golden* classificados como EM1 e EM2. Entretanto foi possível observar diferença estatística (p<0,05) entre os 3 estádios de maturação através da coordenada $b^*_{\rm ID}$.

Os resultados obtidos pelo processamento das imagens digitais foram comparados com os valores médios determinados pelo colorímetro comercial. Isto como forma de avaliar o sistema de processamento de imagens digitais como alternativa aos colorímetros comerciais. Estes comumente utilizados como técnicas instrumentais de medição de cor em alimentos. Na Tabela 11 está representada os coeficientes de correlação entre as coordenadas calculadas no processamento de imagens $(L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}})$ e pelo colorímetro $(L^*_{\text{CM}} a^*_{\text{CM}} b^*_{\text{CM}})$.

estadios de maturação.					
	L_{CM}^*	a_{CM}^*	<i>b_{CM}</i> *	$L^*{}_{\rm ID}$	$a_{\rm ID}^*$
a_{CM}^*	0,70ª				
b_{CM}^*	0,83ª	0,73a			
$L^*{}_{\mathrm{ID}}$	0,44ª	0,44 ^a	0,54a		
$a_{\rm ID}^{*}$	0,68ª	0,76 ^a	0,68ª	0,34 ^a	
$b*_{\mathrm{ID}}$	0,57 ^a	0,60 ^a	0,73ª	0,92 ^a	0,59 ^a

Tabela 11- Coeficientes de correlação entre parâmetros de cor da casca determinados pelo colorímetro (CM) $L^*_{CM} a^*_{CM} b^*_{CM}$ e processamento de imagens digitais (ID) $L^*_{ID} a^*_{ID} b^*_{ID}$ de mamão *Golden* em 3 estádios de maturação.

^aCorrelações significativas (p <0,01).

 L^*_{ID} = Luminosidade estimada pelas imagens digitais; a^*_{ID} = tom esverdeado estimado pelas imagens digitais; b^*_{ID} = tom amarelado estimado pelas imagens digitais.

Como observado foi obtido correlação positiva significativa (p<0,01) entre as coordenadas $L^*_{CM} a^*_{CM} b^*_{CM} e L^*_{ID} a^*_{ID} b^*_{ID}$, calculadas, respectivamente pelo colorímetro e no processamento de imagens. Em princípio, isto indica que os dois métodos são sistemas equivalentes para quantificação da cor de casca para grande parte das amostras utilizadas.

Nas tabelas subsequentes são apresentadas a matriz de classificação *LDA* dos 3 estádios de maturação do mamão *Golden*, segundo as coordenada de cor $L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$ calculadas no processamento de imagens digitais *RGB*. Estas coordenadas foram utilizadas como variáveis de previsão dos estádios de maturação segundo a firmeza da polpa. A Tabela 12 utiliza as 3 coordenadas de cor $L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$, já a Tabela 13, Tabela 14, Tabela 15 representam, respectivamente, $L^*_{\text{ID}} a^*_{\text{ID}}, L^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$ e $a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$, e por fim, as coordenadas de cor foram relacionadas individualmente, L^* (Tabela 16), a^* (Tabela 17) e b^* (Tabela 18) para previsão do estádio de maturação dos frutos.

Tabela 12 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado nas coordenadas $L^*_{ID} a^*_{ID} b^*_{ID}$ calculados pelo processamento de imagens digitais *RGB*.

Classificação Real	Classificação prevista					
	EM1	EM2	EM3	Total		
EM1	26	3	0	29		
EM2	2	11	6	19		
EM3	0	1	11	12		
Acertos (%)	92,86	73,33	64,71	80,00		

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

 L^*_{ID} = luminosidade calculada pelas imagens digitais; a^*_{ID} = tom esverdeado calculado pelas imagens digitais; b^*_{ID} = tom amarelado calculado pelas imagens digitais.

Tabela 13 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado nas coordenada L^*_{ID} a $^*_{ID}$.

Classificação Real		Classificação prevista				
	EM1	EM2	EM3	Total		
EM1	25	2	1	28		
EM2	3	11	4	18		
EM3	0	2	12	14		
Acertos (%)	89,29	73,33	70,59	80,00		

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

 L_{ID}^* = luminosidade calculada pelas imagens digitais; a_{ID}^* = tom esverdeado calculado pelas imagens digitais.

Classificação Real	1	Classificação prevista					
	EM1	EM2	EM3	Total			
EM1	24	5	0	29			
EM2	4	7	6	17			
EM3	0	3	11	14			
Acertos (%)	85,71	46,67	64,71	70,00			

Tabela 14 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado nas coordenadas $L^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$.

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

 L_{ID}^* = luminosidade calculada pelas imagens digitais; b_{ID}^* = tom amarelado calculado pelas imagens digitais.

Tabela 15 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado nas coordenadas $a^*_{\text{ID}} b^*_{\text{ID}}$.

Classificação Real		Classificação prevista		
	EM1	EM2	EM3	Total
EM1	26	3	0	29
EM2	2	11	6	19
EM3	0	1	11	12
Acertos (%)	92,86	73,33	64,71	80,00

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

 $a_{\rm ID}^*$ = tom esverdeado calculado pelas Imagens Digitais; $b_{\rm ID}^*$ = tom amarelado calculado pelas imagens digitais.

Tabela 16 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado na coordenada L^*_{ID} .

Classificação Real		Classificação prevista		
	EM1	EM2	EM3	Total
EM1	21	4	1	26
EM2	5	10	6	21
EM3	2	1	10	13
Acertos (%)	75,00	66,67	58,82	68,33

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. L*_{ID} = luminosidade calculada pelas imagens digitais.

Tabela 17 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão *Golden* (n=60) baseado na coordenada a^*_{ID} .

Classificação Real		Classificação prevista		
	EM1	EM2	EM3	Total
EM1	25	2	1	28
EM2	3	8	3	14
EM3	0	5	13	18
Acertos (%)	89,29	53,33	76,47	76,67

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. $a_{\rm ID}^*$ = tom esverdeado calculado pelas imagens digitais.

Classificação Rea	al Classificação prevista			
	EM1	EM2	EM3	Total
EM1	24	4	0	28
EM2	3	10	6	19
EM3	1	1	11	13
Acertos (%)	85,71	66,67	64,71	75,00

Tabela 18 - Matriz de classificação de acordo com 3 estádios de maturação (3 EM) de mamão Golden (n=60) baseado na coordenada b^*_{ID}

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3. $b_{\rm ID}^*$ = tom amarelado calculado pelas imagens digitais.

Entre as matrizes de classificação *LDA* realizadas, as 3 variáveis em conjunto L_{ID}^* $a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^*$, assim como a relação das variáveis $L_{\text{ID}}^* a_{\text{ID}}^* e a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^*$, apresentaram os melhores índices gerais na classificação dos 3 estádios de maturação. Os frutos classificados no estádio EM1 apresentaram índices satisfatórios de previsão nestas matrizes, sendo que somente 02 frutos foram classificados incorretamente segundo as coordenadas $L_{\text{ID}}^* a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^* e a_{\text{ID}}^* b_{\text{ID}}^*$. A variável a_{ID}^* também apresentou bom índice de previsão de amostras com maior firmeza da polpa, com 03 frutos classificados como EM2. A tonalidade da cor verde do mamão *Golden* é um parâmetro de difícil avaliação, pois a simples análise visual da cor da casca pode acarretar em erros de classificação dos frutos. Estes erros se devem a cor verde do mamão *Golden* ser mais aclorofilada que o do mamão *Sunrise solo* (variedade que deu origem ao mamão *Golden*) e sua despigmentação para cor amarela ser desuniforme (SAVAKAR e ANAMI, 2015; OLIVEIRA, 2002).

Os mamões *Golden* classificados no estádio intermediário EM2, apresentaram maior número de amostras classificadas nos estádios EM1 e EM3 para as combinações de variáveis de previsão apresentadas. Destaca-se a as variáveis de previsão $L^*_{\rm ID} b^*_{\rm ID}$, onde das 15 amostras utilizadas, 05 foram classificadas como EM1 e 03 no estádio EM3. Este alto índice de amostras classificadas incorretamente no estádio 2 pode ser devido a velocidade de degradação da polpa. Seja por ordem metabólica (GONZALEZ-AGUILAR *et al.*, 2009; LAZAN *et al.*, 1989), pelo transporte em temperaturas inadequadas e manuseio incorreto (PAULL *et al.*, 1997).

Para frutos classificados no estádio EM3, os índices classificatórios ficaram relativamente baixos. Dentre as variáveis de previsão, a coordenada de cor $a_{\rm ID}^*$ apresentou melhor percentual de acertos, porém com 03 amostras classificadas como EM2 e 01 fruto classificado no estádio de maturação inicial (EM1).

No geral, com o cálculo das coordenadas de cor pelo processamento de imagens *RGB* do mamão *Golden* foi possível obter um adequado índice de classificação, sobretudo em relação às amostras mais verdes (EM1). Utilizando-se do processamento de imagens a fruta pode ser analisada integralmente, representando a heterogeneidade na superfície de casca de frutos assim como correlacionar com atributos físico-químicos da polpa (NAGLE *et al.*, 2016; LARRAÍAN *et al.*, 2008).

5.4 Detecção de manchas através da espectroscopia portátil no NIR

Sendo a cor da casca um importante parâmetro na classificação visual dos estádios de maturação do mamão *Golden*, e com objetivo de obter máxima homogeneidade possível na coloração da casca, a CEAGESP (2003) estabeleceu limites de manchas na casca, definido como "qualquer alteração na casca da fruta que não atinja a polpa, e que não permita a visualização da casca do fruto". A gravidade das manchas varia de acordo com a porcentagem da casca afetada, sendo mancha leve: porcentagem da casca afetada de 0,2% a 5,0% e mancha grave: porcentagem da casca afetada maior que 5,0%. De acordo com a Figura 13, alguns frutos apresentaram manchas na casca, que foram classificadas como graves.



Figura 13- Mamões *Golden* com manchas graves na casca. FCM = Fruto Com Mancha.

Para a detecção das manchas dos mamões *Golden*, foram medidos espectros de absorbância na região da casca afetada pela mancha. No entanto, estas frutas foram utilizadas

no modelo de classificação através das médias (n=4) dos espectros na região equatorial. As médias dos diferentes estádios de maturação e frutas com manchas (FCM) na superfície da casca estão representadas, respectivamente, na Figura 14 (a) – sem aplicação de pré-tratamento e Figura 14 (b) – aplicação de pré-tratamento.



Figura 14- Média dos espectros de mamões *Golden* em diferentes estádios de maturação e com manchas na superfície da casca; (a) sem aplicação de pré-tratamento e (b) Após aplicação do *MSC*. EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3; FCM = Fruto com mancha.

A Figura 15 apresenta o gráfico de escores com as amostras situadas no plano das Componentes Principais, *PC1* e *PC2*, pela aplicação do *MSC*. Os diferentes estádios de maturação - EM1, EM2, EM3 e frutos com mancha - FCM foram apresentados por diferentes cores e cada ponto no gráfico representa uma amostra.



Figura 15- Análise de Componentes Principais de mamões de diferentes estádios de maturação após aplicação de pré-tratamento MSC.

EM1 = Estádio de Maturação 1; EM2 = Estádio de Maturação 2; EM3 = Estádio de Maturação 3.

Pode-se observar no gráfico de escores que frutos com manchas graves apresentaram-se deslocadas das amostras sadias no plano das componentes principais. No entanto um maior número de amostras de mamão *Golden* é necessário como forma de se validar a utilização da espectroscopia *NIR* para a detecção de amostras com manchas graves no momento da classificação nas casas de embalagem.

6 CONCLUSÃO

Pelo uso do processamento de imagens digitais *RGB* foi possível atingir um índice adequado na classificação do mamão *Golden*, tomando como base o atributo de firmeza da polpa. Por meio do processamento de imagens foi possível representar de maneira satisfatória a mudança deste atributo físico-químico pelo cálculo das coordenadas de cor no espaço $L^*a^*b^*$. A utilização das imagens processadas contrasta com a análise visual de cor da casca, que pode levar a diferentes interpretações por parte dos observadores. Podendo ocasionar a desuniformidade de classificação de lotes de mamão *Golden* com estádios de maturação diferentes.

Com o cálculo dos parâmetros de cor $L^*a^*b^*$ no processamento de imagens, foi possível obter uma correlação positiva com os mesmos determinados pelo colorímetro (CM). A espectroscopia *NIR* com os comprimentos de onda selecionados apresentou índice baixo índice na classificação dos estádios de maturação do mamão *Golden*. No entanto, como forma de melhorar sua robustez, uma sugestão para trabalhos futuros seria o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada de classificação e previsão, a partir de um maior conjunto homogêneo de amostras de mamão *Golden*.

7 REFERÊNCIAS

ABBOT, J.A. Quality measurement of fruits and vegetables. **Postharvest Biology and Tecnology**, n. 15, p. 207-225, 1999.

ALI, A.; MUHAMMAD, M.T.M.; SIJAM, K.; SIDDIQUI, Y. Effect of chitosan coatings on the physicochemical characteristics of Eksotika II papaya (Carica Papaya L.) fruit during cold storage. **Food Chemistry**, v.124, p. 620–626, 2011.

ANTONUCCI, F.; PALLOTTINO, G.; PAGLIA, PALMA, A.; AQUINO, S.D.; Menesatti, P. Non-Destructive Estimation of Mandarin Maturity Status Through Portable VIS-*NIR* Spectrophotometer. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 809-813, 2011.

AMARASINGHE, D.I.; SONNADARA, D.U.J. Surface colour variation of papaya fruits with maturity. Proceedings of the Technical Sessions, v.25, p. 21-28, 2009.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists, Vitamin C in vitamin preparations. Official Method 967.22. In: AOAC **Official Methods of Analysis**, 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, USA, p. 45.1.15, 2005.

ARIANA, D.P.; LU, R.; GUYER, D.E. Near-infrared hyperspectral reflectance imaging for detection of bruises on picling cucumbers. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 53, p. 60-70, 2006.

ARIAS, R.; L., TUNG CHING; LOGENDRA, L.; JANES, H. Correlation of lycopene measured by HPLC with the L*, a*, b* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.5, p.1697-1702, 2000.

ASTM. Standard Definitions of Terms and Symbols Relating to Molecular Spectroscopy (E131-90). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1986.

BALBINO, J. M. S. Colheita, pós-colheita e fisiologia do amadurecimento do mamão.In:Martins, D.S., Costa, A.F.S. (eds.) A cultura do mamoeiro: tecnologias de produção:Vitória-ES, p. 403-440, 2003.

BAPAT, V.A.; TRIVEDI, P.K.; GHOSH, A.; Sane, V.A.; GANAPATHI, T.R.; NATH, P. Ripening of fleshy fruit: molecular insight and the role of ethylene. **Biotechnology Advance**, v. 28, n.1, p. 94-107, 2010.

BARBIN, D.F.; ELMASRY, G.; SUN, D-W. ALLEN, P. Predicting quality and sensory attributes of pork using near-infrared hyperspectral imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 719, p. 30-42, 2012.

BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; SUSAN, J. Standard normal variate transformation and detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied spectroscopy, v.5, p. 772-777, 1989.

BEEBE, R. K.; KOWALSKI, B. R. An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 1007-1017, 1987.

BEGHI, R; SPINARDI, A; BODRIA, L; MIGNANI, I; GUIDETTI, R. Apples Nutraceutic Properties Evaluation Through a Visible and Near- Infrared Portable System. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, n. 9, p. 2547-2554, 2013.

BERTRAND, D.; ROBERT, P.; LAUNAY, D.; DEVAUX, M.F. Application of Principal Component Analysis to the Determination of Fat and Protein Content of Milk by Near Infrared Spectroscopy. **Procedures Euro Food Chemistry**. **IV**, Leon, Norway, p. 519–523, 1987.

BESSHO, H.; KUDO, K.; OMORI, J.; INOMATA, I, WADA, Y.M.; MASUDA, N.;
NAKAMOTO, T.Y.; FUJISAWA, H.; SUZUKI, Y. A Portable Non- Destructive Quality
Meter for UnderstandingFruit Soluble Solids in Apple Canopies. In: K. Hrotko[´], editor. ISHS
Acta Horticulturae 732: VIII International Symposium on Canopy, Rootstocks and
Environmental Physiology in Orchard Systems. Acta Horticultural, v. 732, p. 593-597, 2007.

BIRTH, G.S.; DULL, G.G.; MAGEE, J.B., CHAN, H.T.; CAVALETTO, C.G. An optical method for estimating papaya maturity. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 109, p. 62-66, 1984.

BJORSVIK, H-R.; MARTENS, H. Calibration of *NIR* Instruments by PLS Regression. In: CIURCZAK, E.W.; BURNS, D.A. (Eds.). **Handbook of Near-Infrared Analysis** (3Ed). New York, USA: CRC Press Taylor &Francis Group, p.189 – 205, 2007.

BLANKENSHIP, S.M.; UNRATH, C.R. Internal ethylene levels and maturity of Delicious and *Golden* Delicious apples destined for prompt comsuption. Journal American Society Horticulture Science, v. 113, p. 88-91, 1998.

BLEINROTH, E.W. Determinação do ponto de colheita. In: Gayet, J.P., Bleinroth, E.P.,
Matallo, M., Garcia, E.E.C., Garcia, A.E., Ardito, E.F.G., Bordin, M.R. (Ed.). Mamão para
exportação: procedimentos de colheita e pós-colheita: EMBRAPA-SPI, Brasília, p.10-25, 1995.

BLEINROTH, E.W. Maturação do mamão, com suas transformações físicas e químicas. In: EMBRAPA-SPI. **Mamão**. Brasília, Frupex. p. 18, 1998.

BLEINROTH, E.W.; SIGRIST, J.M.M. In: Medina, J.C.; De Martin, Z.J.; NISIDA, A.L.A.C.; BALDINI, V.L.S.; LEITE, R.S.S.F.; GARCIA, A.E.B (2 Ed). **Mamão: cultura, matériaprima, processamento e aspectos econômicos**: ITAL Campinas, p.1-178,1995.

BOARD, P. W. Quality control in fruit and vegetable processing. **Food And Agriculture Organization**, n. 39, 1988.

BRITTON, G. Carotenoids. Methods Plant Biochemistry, v.7, p. 473-518, 1991.

BRITO, A.L.B.; BRITO, L.R.; HONORATO, F.A.; PONTES, M.J.C.; PONTES, L.F.B.L. Classification of cereal bars using near infrared spectroscopy and linear discriminant analysis. **Food Research International**, v. 51, p. 924-928, 2013.

BRON, I.U.; JACOMINO, A.P. Ripening and quality of *Golden* papaya fruit harvested at different maturity stages. **Brazilian Journal Plant Physiology**, v. 18, n.3, p. 389-396, 2006.

BROWN, C.D.; VEGA-MONTOTO, L.; WENTZELL, P.D. Derivative Preprocessing and Optimal Corrections for Baseline Drift in Multivariate Calibration. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 7, p. 1055-1068, 2000.

BUREAU, S.; RUIZ, D.; REICH, M.; GOUBLE, B.; BERTRAND, A.J.M.; RENARD, C.M.G.C. Application of ATR-FTRIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. **Food Chemistry**, v.115, p. 1133-1140, 2009.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. Handbook of Near-Infrared analysis (3rd edition). Practical spectroscopy series. CRC Press Taylor & Francis Group. 2008.

CASASENT, D.A.; SIPE, M.A.; SCHATZKI, T.F.; KEAGY, P.M.; LEE, L.C. Neural net classification of x-ray pistachio nut data. LWT – Food Science and Technology, v.31, n.2, p. 122-128, 1998.

CANECA,A.R.; PIMENTEL, M.F.; GALVÃO, R.K.H.; MATTA, C.E.; CARVALHO, F.R.; RAIMUNDO JR, I.M. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. **Talanta**, v. 70, p. 344–352, 2006.

CAMELO A. F. L.; GOMEZ, P.A. Comparison of colour indexes for tomato ripening. Horticultura Brasileira, Brasilia, v. 22, p.534-537, 2004.

CAYUELA, J.A.; Weiland, C. Intact Orange Quality Prediction with Two Portable *NIR* spectrometers. **Postharvest Biology Technology,** v. 58, n. 2, p. 113-120, 2010.

CAYUELA, J.A. Prediction of Intact Nectarine Quality Using a Vis/*NIR* Portable Spectrometer''. Int. **Journal of Postharvest Technology Innovative**, v. 2, n. 2, p. 131-144, 2011.

CEAGESP. Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo. **Programa Brasileiro de Modernização da Horticultura – Normas de Classificação do Mamão**. Centro de Qualidade em Horticultura – CQH/CEAGESP. 2003. São Paulo (CGH. Documentos, 25).

CHEN, N.J.; PAULL, R.E. Endoxylanase expressed during papaya fruit ripening: purification, cloning and characterization. **Functional Plant Biology**, v. 30, p. 433- 441, 2003.

CHRISTEN, D.; CAMPS, C.; SUMMERMATTER, A.; GABIOUD REBEAUD, S.; BAUMGARTNER, D. Prediction of the Pre- and Postharvest Apricot Quality with Different VIS/*NIRS* Devices. **Acta Horticulture**, v. 966: 149-153, 2012.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças**: fisiologia e manuseio. 2. ed. rev. e ampl. Lavras: UFLA, 2005.

COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE - *CIE*. Recommendations on uniform color spaces, color-difference equations, psychometric color terms. **CIE Publication**, 1978.

COSTA, A. F. S.; BALBINO, J. M. S. Características da fruta para exportação e normas de qualidade. In M. I. S. Folegatti & F. C. A. U. Matsuura (Eds.), **Mamão: pós-colheita**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p. 12-18, 2002.

COSTA, G.; NOFERINI, M.; FIORI, G.; TORRIGIANI, P. Use of Vis/*NIR* spectroscopy to assess fruit ripening stage and improve management in post-harvest chain. **Journal Fresh Produce**, v. 3, p.35-41, 2009.

DA SILVA, J.; Teixeira, A. Papaya (Carica papaya L.) biology and biotechnology. **Tree and Forestry Science and Biotechnology** 1.1 (2007): 47-73.

DAVIES, B.H. Carotenoids. In Goodwin TW (ed), **Chemistry and biochemistry of plant pigments**: 2nd ed, vol 2, Academic Press, London, p 38-165, 1976.

DECRUYENAERE, V; LECOMTE, P; DEMARQUILLY, C; AUFRERE, J; DARDENNE, P; STILMANT, D; BULDGEN, A. Evaluation of green forage intake and digestibility in ruminants using near infrared reflectance spectroscopy (*NIRS*): Developing a global calibration. **Animal Feed Science and Technology**, v. 148, n. 2/4, p. 138-156, 2009.

DOS SANTOS, C.A.T.; LOPO, M.; RICARDO, D.; PÁSCOA, R.N.M.J.; LOPES, J.A. A Review on the applications of portable near-infrared spectrometers in the agro-food industry. **Applied Spectroscopy**, p. 1215-1233, 2013. DRAETTA, I.S.; SHIMOKOMAKI, M.; YOKOMIZO,Y.; FUJITA, J.T.; MENEZES, H.C.; BLEINROTH, E.W. Transformações bioquímicas do mamão (Carica papaya) durante a maturação. Coletânia do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.6, p. 395-408, 1975.

EITENMILLER, R.R.; YE, L.; LANDEN JR, W.O. Ascorbic acid: vitamin C. In: Eitenmiller, R.R., Ye, L., Landen, Jr., W.O. (Eds.), **Vitamin Analysis for the Health and Food Science**: 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p. 231–289, 2008.

EL MASRY, G; SUN, D.W. Principles of hyperspectral imaging technology. In Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control, SUN, D.-W., ed. **Academic Press**, San Diego, p. 3 - 43, 2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mamão para exportação: Aspectos técnicos da produção. **Série Publicações Técnicas FRUPEX**: 9, 52 p,1994.

ESQUERRE, C.; GOWEN, A.A.; BURGUER, J.; DOWNEY, G.; O'DONNELL, C.P. Suppressing sample morphology effects in near infrared spectral imaging using chemometric data pre-treatments. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 117, p. 129-137, 2012.

FABI, J.P.; CORDENUNSI, B.R.; BARRETO, G.P.de.M.; MERCADANTE, A.Z.; LAJOLO, F.M.; DO NASCIMENTO, J.R.O. Papaya fruit ripening:Response to ethylene and 1-Methylcyclopropene (1-MCP). **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 55, n. 15, p. 6118–6123, 2007.

FAGUNDES, G. R.; YAMANISHI, O. K. Características físicas e químicas de frutos de mamoeiro do grupo 'solo' comercializados em 4 estabelecimentos de Brasília-DF. **Revista brasileira de fruticultura**, Jaboticabal, v.23, n.3, 2001.

FAO. Food and Agriculture Organization. **Food wastage footprint impacts on natural resources**: Summary Report, 2013. Disponível em: < <u>http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf</u>>.Acesso em: 13 Out. 2016.

FAO. Food and Agriculture Organization. **Global Food Losses and Waste. Extent, Causes and Prevention**, 2011. Disponível em <u>http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e.pdf</u>. Acesso em: 13 de Out. 2016.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2015. Acesso em: 28 de Novembro de 2016.

FATHI, M.; MOHEBBI, M.; RAZAVI, S. M. Application of image analysis and artificial neural network to predict mass transfer kinetics and color changes of osmotically dehydrated kiwifruit. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n.8, p. 1357–1366, 2011.

FERNÁNDEZ – ESPINOSA, A. Combining PLS regression with portable *NIR* spectroscopy to on-line monitor quality parameters in intact olives for determining optmal harvesting time. **Talanta**, v. 148, p. 216 – 228, 2016.

FERNÁNDEZ-IBANEZ, V; SOLDADO, A; MARTINEZ-FERNÁNDEZ, A; DE LA ROZA-DELGADO, B. Application of near infrared spectroscopy for rapid detection of aflatoxin B1 in maize and barley as analytical quality assessment. **Food Chemistry**, v. 113, p. 629-634, 2009.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**, Editora da Unicamp: Campinas, 2015.

FONSECA, M.J.DE.O.; LEAL, N.R.; CENCI, S.A.; CECON, P.R.; BRESSAN-SMITH, R.E.; BALBINO, J.M.DE.S. Evolução dos pigmentos durante o amadurecimento de mamão 'Sunrise Solo' e '*Golden*'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 451-455, 2007.

FONSECA, M.J.O. Escalas de maturação dos mamões Sunrise solo e *Golden*. In: XVII **Congresso Brasileiro de Fruticultura**, 2005. Anais. 2005.

GALEANO, E.V.; MARTINS, D.S. Evolução da Produção e comércio mundial de mamão.
VI Simpósio do Papaya Brasileiro: Tecnologia de produção e mercado para o mamão brasileiro, Vitória, 2015.

GAMBARRA NETO, F.F.; MARINO, G.; ARAUJO, M.C.U.; GALVÃO, R.K.H.; PONTES, M.J.C.; MEDEIROS, E.P. Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. **Talanta**, v.77, p. 1660–1666, 2009.

GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Non- Invasive Analysis of Solid Samples. **Trends in Analytical Chemistry**. Chem. 2013. 43: 161-173. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1-17, 1986.

GELADI, P.; MACDOUGALL, D.; MARTENS, H. Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat. **Applied Spectroscopy**, v. 39, p. 491–500, 1985.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics** (2nd ed). CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.

GONZALEZ-AGUILAR, G. A.; VALENZUELA-SOTO, E.; LIZARDI-MENDOZA, J.; GOYCOOLEA, F.; MARTINEZ-TELLEZ, M. A.; VILLEGAS-OCHOA, M. A. Effect of chitosan coating in preventing deterioration and preserving the quality of fresh-cutpapaia Maradol. **Journal Science Food Agriculture**, v.89, p. 15–23, 2009.

GUIDETTI, R.; BEGHI, R.; BODRIA, L.; PINARDI, A.; MIGNANI, I.; FOLINI, L. Prediction of Blueberry (Vaccinium Corymbosum) Ripeness by a Portable Vis-*NIR* Device. Acta Horticulture, v. 810: 877-886, 2009.

GUO, J. Simultaneous variable selection and class fusion for high-dimensional linear discriminant analysis. **Biostatistics**, v. 11, p. 599–608, 2010.

HAHN, F. Multi-spectral prediction of unripe tomatoes. **Biosystems Engineering**, Bedford, v.81, n.2, p.147-155, 2002.

HART, J.; NORRIS, K.; GOLUMBIE, C. Determination of the moisture content of seeds by near-infrared spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v. 39, p. 94-99,1962.

HSIEH, C.L., LEE, M-H. Applied Hyperspectral Image on Detecting the Maturity, Weight, and Sugar Content of Tai-Farm No.2 Papaya. In **Proceedings of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE)**, Annual International Meeting, Reno, Nevada, 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – GCEA/IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA, 2014. IMAGEJ. Image Processing and Analysis in Java. Color Space Converter.

https://imagej.nih.gov/ij/plugins/color-space-converter.html

JACOMINO, A. P.; BRON, L. U.; KLUGE, R. A. Avanços em tecnologia pós-colheita de mamão. In: MARTINS, D. S.Papaya Brasil: qualidade do mamão para o mercado interno. Vitória-ES: INCAPER, p. 283-293, 2003.

JAHNS, G.; NIELSEN, H. M.; WOLFGANG, P. Measuring image analysis attributes and modeling fuzzy consumer aspects for tomato quality grading. **Computers and Electronics in Agriculture**, Davis, v.31, p.17-29, 2001.

JIANG, J.; BERRY, R. J.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. Anal. Chem, v. 74, p. 3555–3565, 2002.

JIE, D.; XIE, X.; YING,Y. Using visible and near infrared diffuse transmittance technique to predict soluble solids content of watermelon in an online detection system. **Postharvest Biology Technology**, v. 90, p. 1-6, 2014.

KANG, S. P.; EAST, A. R.; TRUJILLO, F. J. Colour vision system evaluation of bicolour fruit: a case study with 'B74' mango. **Postharvest Biology and Technology**, v.49, n.1, p.77-85. 2008.

KAROUI, R.; DE BAERDEMAEKER, J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. Food chemistry, v. 102, n.3, p. 621-640, 2007.

KAUR, T.; SINGH, S.; VERMA, M.; GANGULY, N. K.; PAULL, R. E.; CHEN, W. Minimal processing of papaya (Carica papaya L.) and the physiology of halved fruit.

Postharvest Biology and Technology, v. 12, p. 93–99, 1997.

KIM, H.O.; HEWETT, E.W.; LALLU, N. The role of ethylene in kiwifruit softening. Acta Horticulture, Leuven, n. 498, p. 255-261, 1999.

KOTWALIWALE, N.; SINGH, K.; KALNE, A.; JHA, S.N.; SETH, N.; KAR, A. X ray imaging methods for internal quality evaluation of agricultural produce. Journal Food Science Technology, v. 51, v.51, n.1, p.1-15, 2014.

KUMAR, S.; MITTAL, G. S. Rapid detection of microorganisms using image processing

parameters and neural network. Food and Bioprocess Technology, v. 3, n.5, p. 741–751, 2010.

LACHENBRUCH, P.A. Discriminant Analysis, Hafner Press, New York, 1975.

LARRAÍAN, R.E.; SCHAEFER, D.M.; REED, J.D. Use of digital images to estimate CIE color coordinates of beef. **Food Research International**, v. 41, p. 380-385, 2008.

LAZAN, H.; ALI, Z.M.; LIANG, K.M., YEE, K.L. Polygalacturonase activity and variation in ripening of papaya fruit tissue depth and heat treatment. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 77, p. 93-98, 1989.

MACRELLI, E.; ROMANI, A.; PAGANELLI, R. P., SANGIORGI, E.;TARTAGNI, M. Piezoelectric transducers for real-time evaluation of fruit firmness. Part I: Theory and development of acoustic techniques. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 201, p. 487-496, 2013.

MAGWAZA, L.S.; OPARA, U.L.; NIEUWOUDT, H.; CRONJE, P.J.R.; SAEYS, W.; NICOLA,I.B. *NIR* spectroscopy applications for internal and external quality analysis of citrus fruit—A review. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 425–44, 2011.

MAGWAZA, L.S; OPARA, U.L. Analytical methods for determination of sugars and sweetness of horticultural products – A review. **Scientia Horticulture**, v. 184, p. 179-192,2015.

MARETTO, D.A. Aplicação de máquinas de vetores de suporte para desenvolvimento de modelos de classificação e calibração multivariada em espectroscopia no infravermelho. 2011. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas.

MARIN, S.L.D.; GOMES, J.A. Cultura do mamão. In: Semana Internacional de Fruticultura e Agroindústria, **Instituto FRUTAL**, v. 7 Fortaleza, p. 50, 2000.

MARTINS, D.S.; COSTA, A.F.S. A cultura do mamoeiro: Tecnologias de produção. **Incaper**, Vitória, p. 497, 2003. MARTENS H; JENSEN S A; GELADI P. Multivariate linearity transformation for near infrared reflectance spectra of meat. Application Spectroscopy, Proceedings of the Nordic Symposium, Applied Statistics, **Stockholm Forlag Publication**, Stavanger, Norway, p. 235–267, 1983.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. first ed. London: John Wiley & Sons, p. 438, 1992.

MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS, L.M.C.; DE JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetric: Part A. **Data Handling in Science and Technology**: 20A, 3rd impression, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands , 2003.E. Morgan, Chemometrics: Experimental Design, ACOL Series, John.

MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **R. Anal.**, n. 6, 2003.

MCGUIRRE, R. Reporting of objective color measurements. HortScience, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, 1992.

MEHL, P.M.; CHEN, Y.R.; KIM, M.S.; CHAN, D.E. Development of hyperspectral imaging technique for the detection of apple surface defects and contamination. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 67-81, 2004.

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

NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. Outlier detection. A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. Chichester, UK: **NIR Publications**, 2002.

NAGLE, M.; INTANI, K.; ROMANO, G.; MAHAYOTHEE, B.; SARDSUD, V.; MÜLLHER, j. Determination of surface color of 'all yellow' mango cultivars using computer vision. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v.9, n.1, p. 42-50, 2016.
NARENDRA, V.G.; HAREESH, K.S. Quality inspection and grading of agricultural and food products by computer vision – A review. **International Journal of Computer Applications**, v. 2, n.1, p. 43-65, 2010.

NOGUEIRA, R.J.M.C.; MORAES, J.A.P.V.; BURITY, H.A.; SILVA JUNIOR, J.F. Efeito do estádio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, p. 463-470, 2002.

NUNES, M.C. N.; EMOND, J. P.; BRECHT, J. K. Brief deviations from set point temperatures during normal airport handling operations negatively affect the quality of papaya (Carica papaya) fruit. **Postharvest Biology Technology**, v. 41, p. 328-340, 2006.

OLIVEIRA, M.A.B.; VIANNI, R.; SOUZA, G. DE.; ARAÚJO, T.M.R. Caracterização do estádio de maturação do papaia "*Golden*" em função da cor. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 2, p. 559-561, 2002.

OSBORNE, B.G.; FEARN, T.; HINDLE, P.H.; HINDLE, P.T. **Practical** *NIR* spectroscopy with applications in food and beverages analysis. Longman Scientific & Technical, 1993.

OZAKI, Y.; MCCLURE, W.F.; CHRISTY, A.A. Near-infrared spectroscopy in food science and technology. John Wiley & Sons, 2006.

PATHARE, P.B.; OPARA, U.L. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: A review. **Food Bioprocess Technology**, v.6, p. 36-60, 2013.

PAULL, R.E., NISHIJIMA, W., MARCELINO, R, CAVALETTO ,C. Postharvest handling and losses during marketing papaya (Carica papaya L.). **Postharvest Biology Technology**, v. 11, p.165-179, 1997.

PEI, X.; TANDON, A.; ALLDRICK, A; GIORGI, L; HUANG, W; YANG, R. The China melamine milk scandal and its implications for food safety regulation. **Food Pol**, v. 36, p. 412-420, 2011.

PEREZ-MARIN, D.; SANCHEZ, M-T.; PAZ, P.; GONZALEZ-DUGO, V.; SORIANO, M-A. Postharvest Shelf-Life Discrimination of Nectarines Produced Under Different Irrigation Strategies Using *NIR*-Spectroscopy. **LWT Food Science Technology**, v. 44, n.6, p. 1405-1414, 2011.

PONTES, M.J.C.; GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; MOREIRA, P.N.T.; PESSOA NETO, O.D.; JOSÉ, G.E. The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 78, p. 11–18, 2005.

PONTES, J.C.; PONTES, F.B.L. Classification of cereal bars using near infrared spectroscopy and linear discriminant analysis. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 924-928, 2013.

PU, Y.Y; FENG, Y.Z; SUN, D.Z. Recent progress of hyperspectral imaging on quality and safety inspection of fruits and vegetables: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, p. 176-185, 2015.

RINNAN, A.; Berg, F.; Engelsen, S.B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra, **Trends in Analytical Chemistry**, v.28, p. 1201–1222, 2009.

ROCHA, R. H. C. **Qualidade e vida útil pós-colheita do mamão Formosa 'Tainung 01' armazenado sob refrigeração**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). 2003. Escola Superior de Agricultura de Mossoró, Mossoró, RN, 64p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A guide to carotenoids analysis in foods. International Life Science Institute Press, Washington, D. C., 1999.

RODRÍGUEZ-PULIDO, F.J.; BARBIN, D.F.; SUN, D-W.; GORDILHO, B.; GONZÁLEZ-MIRET, M.L.; HEREDIA, F.J. Grape seed charactrization by *NIR* hyperspectral imaging. **Postharvest biology and Tecnology**, v. 76, p. 74-82, 2013.

ROMDHANE, K.; DE BAERDEMAEKER, J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. **Food Chemistry**, v. 102, p. 621-640, 2007.

RUGGIERO, C.; MARIN, S.L.D.; DURIGAN, J.F. Mamão, uma história de sucesso. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, p. 76-82, 2011.

RUIZ-ALTISENT, M.; RUIZ-GARCIA, L.; MOREDA, G.; LU, R.; HERNANDEZ-SANCHEZ, N.; CORREA, E.; DIEZMA, B.; NICOLAI, B.; GARCÍA-RAMOS, J. Sensors for product characterization and quality of specialty crops: A review. **Computer Electronics Agriculture**, v. 74, n.2, p. 176-194, 2010.

SALGUERO-CHAPARRO, L.; BAETEN, V.; ABBAS, O.; PENA-RODRIGUEZ, F. Online analysis of intact olive fruits by VIS-*NIR* spectroscopy: Optimisation of the acquisition parameters. **Journal of Food Engineering**, v. 112, n. 3, p. 152-157, 2012.

SANCHEZ, M-T.; DE LA HABA, M.J.; BENITEZ- LOPEZ, M.; FERNANDEZ-NOVALES, J.; GARRIDO-VARO, A.; PEREZ-MARIN, D. Non-Destructive Characterization and Quality Control of Intact Strawberries Based on *NIR* Spectral Dat. **Journal of Food Engineering**, v.110, n.1, p. 102-108, 2012.

SÁNCHEZ, M.T.; DE LA HABA, M.J.; PÉREZ- MARÍN, D. Internal and External Quality Assessment of Mandarins On-Tree and at Harvest Using a Portable *NIR* Spectrophotometer. **Computer Electronics for Agriculture**, v. 92, p.66-74, 2013.

SARANWONG, S.; SORNSRIVICHAI, J.; KAWANO, S. Performance of a Portable Near Infrared Instrument for Brix Value Determination of Intact Mango Fruit. **Journal of Near Infrared Spectroscopy,** V.11, p.3, p.175-181, 2003.

SARKAR, N.; WOLFE, R. R. Computer vision based system for quality separator of freshmarket tomatoes. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 28, n. 5, p. 1714-1718, 1985.

SAVAKAR, D.; ANAMI, B.S. Grading of bulk food grains and fruits using computer vision. **Journal of Agricultural Engineering and Biotechnology**, v. 3, n.1, p. 1-10, 2015.

SAVITZKKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, v. 36, n.8, p. 1627-1639, 1964.

SCHIEDT, K.; LIAAEN-JENSEN, S. Isolation and analysis. In BRITTON G, LIAAEN-JENSEN S, PFANDER H. (eds), **Carotenoids: isolation and analysis**, v. 1A, Birkhäuser Verlag, Basel, p 81-108, 1995. SINELLI, N.; CERRETANI, L.; DI EGIDIO, V.; BENDINI, A.; CASIRAGHI, E. Application of near (*NIR*) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity. **Food Research International**, v. 43, p. 369–375, 2010.

SLAMET, R.; ASHRANI, Abd, A.; RAHNI, M.; MARZUKI, M.; AINI, H. Shape Characteristics Analysis for Papaya Size Classification", **The 5th Student Conference on Research and Development –** *SCOReD*, 2007.

SMITH, B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (2nd edition). CRC Press, 2011.

SORAK, D.; HERBERHOLZ, L.; IWASCEK, S.; ALTINPINAR, S.; PFEIFER, F.; SIESLER, H.W. New Developments and Applications of Handheld Raman, Mid-Infrared, and Near-Infrared Spectrometers''. **Applied Spectroscopy**, v.47, n.2, p.83-115, 2012.

STEVENS, A.; RAMIREZ-LOPEZ, L.An introduction to the prospectr package. Package Vignette, v. 3, n.1, 2014.

STUBBS, T. L.; KENNEDY, C.; FORTUNA, A-M. Using *NIRS* to predict fiber and nutrient content of dryland cereal cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 398–403, 2010.

SUGIYAMA, J.; TSUTA, M. Visualization of sugar distribution of melons by hyper-spectral technique. In: Sun, D.-W. (Ed.), Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control. **Academic Press Elsevie**, Amsterdam, p.349–368, 2010.

SUN, D.W. Computer Vision: An Objective, Rapid and Non-Contact Quality Evaluation Tool for the Food Industry. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p.1-2, 2003.

SUN, D-W. Infrared Spectroscopy for food quality analysis and control (1nd ed). Dublin: Academic Press, 2009.

SUN, X.; ZHANG, X.H.; , PAN, Y.; LIU, Y. Nondestructive Measurement Soluble Solids
Content of Apple by Portable and Online Near Infrared Spectroscopy. In: D.S. Ja[•]ger, H.Wu,
S. Jian, D. Jiang, D. Liu, W. Dong, Q.Sun, X. Xiao, editors. Proceedings of the SPIE 7514,

Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) 2009: Fiber Optics Communication and Sensors, 7514OP, 2009.

TEMMA, T.; HANAMATSU, K.; SHINOKI, F. Development of a Portable Near Infrared Sugar-Measuring Instrument. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.10, n.1, p.77-83, 2002.

TRINDADE, A. V.; DANTAS, J. L. L.; ALMEIDA, F. P.; MAIA, I. C. S. Estimative of the genotypic determination coefficient in papaya (Carica papaya L.) in response to inoculation of arbuscular mycorrhizal fungus. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 23, n.3, p. 607–612, 2001.

TOWNSEND, J.T. Theoretical analysis of an alphabetic confusion matrix. **Perception & Psychophysics**, v.9, n.1, p. 40-50, 1971.

VERMEULEN, P.; FERNÁNDEZ PIERNA, J.A.; BURGER, J.; TOSSENS, A.; DARDENNE, P.; BAETEN, V. *NIR* hyperspectral imaging and chemometrics as a lab tool for the quality control of agricultural products. In: **Chemometrics and Analytical Chemistry**, 2010, Antwerp, Bélgica. Anais... Antwerp: CAC, p.18-21, 2010.

VON BECMANN, J. W.; BULLEY, N. R. Electronic sizer and color grader for tomatoes. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v.21, n.1, p.25-30, 1978.

WANG, H.H., SUN, D.W. Melting characteristics of cheese: analysis of effects of cooking conditions using computer vision techniques. **Journal of Food Engineering**, v.52, n.3, p. 279-284, 2002.

WANG, J.; CHEN, Z.; Li, Z.; HAN, D. Evaluation of European Pear (Pyrus Communis L.) Firmness Based on Portable Vis/*NIR* Transmittance Technique. **Transactions of the Chinese SocietyAgriculture**, v. 41, n.11, p. 129-133, 2010.

WANG, J.H.; QI, S.Y.; TANG, Z.H.; JIA, S.X.; LI, Y.Y. Temperature Compensation for Portable Vis/*NIR* Spectrometer Measurement of Apple Fruit Soluble Solids Contents.Spectroscopy and Spectral Analysis, v.32, n.5, p.1431-1434, 2012.

WILLIANS, P.; NORRIS, K. Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists, Inc. Minnesota, USA, 1990.

WISE, B. M., GALLAGHER, N.B.; BRO, R.; SHAVER, J.M.; WINDIG, W.; KOCH, R.S. PLS Toolbox 4.0 for use with MATLAB. **Eigenvector Research Inc**, Manson, MA, 2006.

WU, D.; SUN, D-W. Colour measurements by computer vision for food quality. **Trends in Food Science & Technology,** v.29, p. 5-20, 2013.

YANG, C; LEE, W.S; GADER, P. Hyperspectral band selection for detecting different blueberry fruit maturity stages. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 109, p. 23-31, 2014.

YU, K; ZHAO, Y; LI, X; SHAO, Y; ZHU, F; HE, Y. Identification of crack features in fresh jujube using Vis/NIR hyperspectral imaging combined with image processing. **Computer. Electronic Agriculture**, v. 103, p. 1–10, 2014.

ZHANG, L.; MCCARTHY, M.J. Assessment of pomegranate postharvest quality using nuclear magnetic resonance. **Postharvest Biology Technology**, v. 77, p. 59–68, 2013.

ZHANG, Y.; SHUIHUA, W.; GENLIN, J, PREETHA, P. Fruit classification using computer vision and feedforward neural network. **Journal of Food Engineering**, v.143, p.167-177, 2014.

ZHOU, L.; PAULL, R.E. Sucrose metabolism during papaya (Carica papaya) fruit growth and ripening. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 126, p. 351-357, 2001.

ZION, B.; CHEN, P.; MCCARTHY, M.J. Nondestructive quality evaluation of fresh prunes by NMR spectroscopy. **Journal of Science Food Agriculture**, v.67, p. 423-429, 1995.

8 ANEXO 1

Como forma de melhorar a homogeneidade do tamanho dos frutos para cada lote enviado para comercialização a CEAGESP (2003) estabeleceu uma relação do peso dos frutos com sua respectiva classe (Tabela 19).

Classe	Peso (g)
A ou 0	Menor ou igual a 280
B ou 280	Maior que 280 até 310
C ou 310	Maior que 310 até 340
D ou 340	Maior que 340 até 380
E ou 380	Maior que 380 até 430
F ou 430	Maior que 430 até 500
G ou 500	Maior que 500 até 570
H ou 570	Maior que 570 até 670
I ou 670	Maior que 670 até 800
J ou 800	Maior que 800 até 1000
K ou 1000	Maior que 1000 até 1300
L ou 1300	Maior que 1300 até 1500
M ou 1500	Maior que 1500 até 1800
N ou 1800	Maior que 1800 até 2300
O ou 2300	Maior que 2300
Extraída de CEAGESP. (2003).	

Tabela 19 - Classificação do lote de mamão papaia de acordo com seu peso.

9 ANEXO 2



Figura 16- Classificação do mamão *Golden* segundo Programa brasileiro para a modernização da horticultura da CEAGESP.