

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta **TESE** será disponibilizado somente a partir de 28/08/2022.

**Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”**

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

**Métodos espectroscópicos para classificação e
análise de qualidade de tomates**

Karla Rodrigues Borba

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Alimentos e Nutrição para obtenção do título de Doutor em Alimentos e Nutrição.

Área de Concentração: Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos David Ferreira
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

Araraquara
2020

Métodos espectroscópicos para classificação e análise de qualidade de tomates

Karla Rodrigues Borba

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Alimentos e Nutrição para obtenção do título de Doutor em Alimentos e Nutrição.

Área de Concentração: Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos David Ferreira
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

Araraquara
2020

B726m

Borba, Karla Rodrigues.

Métodos espectroscópicos para classificação e análise de qualidade de tomates / Karla Rodrigues Borba. – Araraquara, [s/n.]. 2020. 121 f. : il.

Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição. Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Orientador: Marcos David Ferreira.

Coorientador: Luiz Alberto Colnago.

1. Espectroscopia. 2. Infravermelho. 3. Ressonância magnética nuclear. 4. Espectrômetro portátil. 5. Tomate. 6. Pasta de tomate. 7. Qualidade. 8. Quimiometria. 9. Machine learning. I. Ferreira, Marcos David, orient. II. Colnago, Luiz Alberto, coorient. III. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP – Campus de Araraquara

CAPES: 33004030055P6

Esta ficha não pode ser modificada

**Dedico ao meu filho Dante, ao meu amor Ricardo Verhaeg e à minha
família.**

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelas bolsas concedidas.

Ao professor Dr. Marcos David Ferreira pela orientação ao longo de todo o doutorado.

Ao professor Dr. Luiz Alberto Colnago pela coorientação e pelos ensinamentos em espectroscopia.

Ao professor Dr. Luis E. Rodriguez-Saona, por me dar a oportunidade de passar parte do doutorado no seu laboratório na The Ohio State University.

Aos analistas, bolsistas e estagiários da Embrapa Instrumentação pelo apoio durante a realização dos experimentos. Em especial: Silvine, Sabrina, Nayara, Marcela e Fernanda.

À toda a equipe do departamento de alimentos na Universidade Estadual de Ohio. Em especial: Maria Izabel, Poliana e Peren Aykas.

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP.

À Embrapa Instrumentação pela infraestrutura.

Ao Departamento de Ciência e tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ohio (The Ohio State University).

Obrigada!

Resumo

Objetivo: Durante a produção, processamento e comercialização de tomates e seus derivados é importante a avaliação de alguns atributos que irão influenciar diretamente na composição final e também na aceitação do consumidor. Teor de sólidos solúveis (SS), pH (potencial hidrogeniônico), ácidos orgânicos, açúcares, firmeza, consistência e viscosidade são alguns exemplos de parâmetros de qualidade geralmente avaliados e controlados durante toda a cadeia de produção e processamento de tomate. Os métodos utilizados, nos dias atuais, para esse controle são invasivos, demandam tempo, muitas amostras, reagentes e geram resíduos. Técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, têm sido propostas como métodos alternativos. As principais vantagens da utilização de espectroscopia são: rapidez; possibilidade de determinação de vários atributos simultaneamente; e preparação mínima da amostra, sendo que, na maior parte do tempo não há necessidade de algum tipo de preparação prévia. Este projeto teve como objetivo: desenvolver um modelo de calibração, a partir da espectroscopia de infravermelho de médio e próximo, e ressonância magnética com o auxílio das ferramentas quimiométricas e *machine learning* para determinar e classificar a qualidade de tomates – frutos e pasta. **Métodos:** Os 3 primeiros capítulos consistem em modelos de predição e classificação desenvolvidos a partir de espectros de infravermelho e sinais de RMN-dt coletados de tomates intactos, enquanto o capítulo 4 foi realizado a partir da análise infravermelha de pasta de tomate. Capítulo 1: foi avaliada a utilização de um NIR portátil na determinação da qualidade de diferentes variedades de tomates no campo. Capítulo 2: espectros de infravermelho próximo e médio e ferramentas quimiométricas foram combinadas com o desenvolvimento de modelos de predição e classificação da qualidade de tomates destinados à indústria. Capítulo 3: Sinais de decaimento de RMN de tomates intactos juntamente com ferramentas quimiométricas de classificação e algoritmos de 'machine learning' foram utilizados para a criação de modelos de classificação de tomates, destinados ao processamento, de acordo com índice de maturação, SS e firmeza. Capítulo 4: Pastas de tomate, processadas por empresas na Califórnia - EUA, foram avaliadas com a utilização de um espectrômetro de infravermelho próximo portátil e os espectros foram correlacionados, por meio de PLS, com dados de qualidade (NTSS, pH, acidez titulável, consistência de Bostwick e Viscosidade) realizados por cada empresa. **Resultados:** Em todos os experimentos foram obtidos bons modelos de predição e/ou classificação da qualidade de tomate e pasta de tomate. No capítulo 1, modelos apresentaram boa predição, com coeficientes de correlação (r) acima de 0,81 (exceto para o modelo de determinação de glicose). A determinação de SS e firmeza (capítulo 2) resultaram em modelos com altos valores de r (0,79 e 0,93, respectivamente) e erros médios padrões baixos na determinação de pH. Os modelos de classificação do capítulo 3 apresentaram ótimos valores de acurácia (em %), próximos de 100%. Por fim, no capítulo 4, o uso de um NIR portátil combinado com PLS na análise de NTSS, consistência de

Bostwick e viscosidade resultou em modelos com alta precisão ($r \geq 0,93$).

Conclusão: A aplicação de espectroscopia na determinação e classificação de parâmetros de qualidade mostrou-se aplicável e uma ótima alternativa para produtores e empresas de processamento de tomate na análise de qualidade. Obtendo resultados rápidos, simultâneos, precisos e sem a necessidade de preparação das amostras.

Palavras-chave: Espectroscopia, infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrômetro portátil, tomate, pasta de tomate, qualidade, quimiometria, 'Machine learning'.

Abstract

Objective: During the production, processing, and marketing of tomatoes and their processed products, it is important to control some attributes that will directly influence the final composition and consumer acceptance. Content of soluble solids (SS), pH (hydrogen potential), organic acids, sugars, texture, consistency, and viscosity are some examples of quality parameters generally evaluated and controlled during the entire tomato production and processing stage. The methods used, nowadays, for this control are invasive, require time, many samples, reagents, and generate waste. Spectroscopic techniques, such as infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy, have been proposed as alternative methods. The main advantages of using spectroscopy are being a fast method; possibility of determining several attributes simultaneously; and minimal sample preparation, most of the time there is no need for any prior preparation. This project aimed to develop a calibration model, using medium and near-infrared spectroscopy, and magnetic resonance with the help of chemometric tools and machine learning to determine and classify the quality of intact tomatoes and paste. **Methods:** The first 3 chapters consist of prediction and classification models developed from infrared spectra and 1D NMR signals collected from intact tomatoes, while chapter 4 was carried out from the infrared analysis of tomato paste. Chapter 1: the use of a portable NIR in determining the quality of different varieties of tomatoes in the field was evaluated. Chapter 2: near and medium infrared spectra and chemometric tools were combined and models for the prediction and quality classification of tomatoes for the industry were developed. Chapter 3: NMR decay signals from intact tomatoes along with chemometric grading tools and machine learning algorithms were used to create tomato grading models for processing according to ripeness index, SS, and firmness. Chapter 4: Tomato pastes, processed by companies in California - USA, were evaluated using a portable near-infrared spectrometer and the spectra were correlated, through PLS, with quality data (NTSS, pH, titratable acidity, consistency, and viscosity) performed by each company. **Results:** All experiments resulted in good models for predicting and / or classifying the quality of tomato and tomato paste. In chapter 1, models showed good prediction, with correlation coefficients (r) above 0.81 (except for the glucose determination model). The determination of SS and firmness (chapter 2) resulted in models with high values of r (0.79 and 0.93, respectively) and mean standard errors Low in pH determination. The classification models, based on NMR signals, in chapter 3 showed excellent accuracy values (in%), close 100%. Finally, in chapter 4, the use of a portable NIR combined with PLS in the analysis of NTSS, Bostwick consistency, and viscosity resulted in models with high precision ($r \geq 0.93$). **Conclusion:** The application of spectroscopy in the determination and classification of quality parameters proved to be applicable and a great alternative for producers and companies of tomato processing in the quality analysis. Obtaining fast, simultaneous, accurate results and without the need for sample preparation.

Key-words: Spectroscopy, infrared, nuclear magnetic resonance, portable spectrometer, tomato, tomato paste, quality, chemometric, 'Machine learning'.

Sumário

	Página
Resumo	iv
Abstract	vi
Introdução	9
Capítulo 1. Portable Near infrared spectroscopy as a tool for fresh tomato quality control analysis in the field.	24
Introdução	26
Material e Métodos	28
Resultados e Discussão	31
Conclusões	38
Referências	38
Capítulo 2. Espectroscopia NIR e MIR na análise e classificação da qualidade de tomates destinados ao processamento.	44
Introdução	46
Material e Métodos	47
Resultados e Discussão	50
Conclusões	60
Referências	61
Capítulo 3. Selection of industrial tomatoes using TD-NMR data and computational classification methods.	66
Introdução	68
Material e Métodos	71
Resultados e Discussão	73
Conclusões	85
Referências	85
Capítulo 4. Rapid quality control of tomato paste based on a miniaturized NIR spectroscopy system.	91

Introdução	93
Material e Métodos	95
Resultados e Discussão	96
Conclusões	102
Referências	103
Considerações Finais	106
Referências	107

Introdução

O tomate é um fruto originário das Américas, Central e do Sul, que pertence à família das solanáceas (1), mundialmente cultivado, sendo a segunda hortaliça mais consumido no mundo, logo após a batata (2). É um fruto climatérico, ou seja, após a colheita continua passando por transformações fisiológicas de maturação. No final do estágio de maturação ocorre um aumento na respiração e depois um decréscimo (3,4). O fruto é macio, caracterizado por uma polpa suave, pele fina e muitas sementes (5). Cerca de 95% da composição do fruto de tomate é água, nos 5% restantes encontram-se os compostos inorgânicos e sólidos orgânicos solúveis e insolúveis (celulose por exemplo) (4,6). O tomate apresenta grande valor nutricional, com uma diversidade de compostos e vitaminas, contendo na sua composição vitamina C, provitamina A (β -caroteno) e, também, traços de potássio, fósforo e ferro, além dos açúcares (7).

A produção mundial de tomates em 2019 foi de aproximadamente 197 milhões de toneladas, em uma área de produção aproximada de 5 milhões de hectares (8). A Ásia é continente com maior produção do fruto, responsável por 52% do total. O continente americano ocupa a segunda colocação, com 18,7%, desta produção, onde Brasil é o nono maior produtor, representando quase 3,5% da produção mundial, com 4,3 milhões de toneladas em 2019 (8). O estado de São Paulo é o segundo maior estado produtor, com 22,29% da produção ficando atrás de Goiás que representa 26,27 % da produção brasileira (8).

Cultivares distintas são utilizadas na produção para o mercado fresco e de processamento. O tomate rasteiro, ou tomate industrial, é destinado para ser processado, sendo matéria-prima dos mais diversos produtos atomatados (extratos, molhos, sucos e outros derivados). Por sua vez, o tomate estaqueado é cultivado com o objetivo de ser destinado ao mercado fresco. Do total produzido, nos dois modelos de cultivo, cerca de 30% é utilizado para processamento e o 70% é destinado para a comercialização *in natura* (9).

A qualidade de um produto vegetal é importante tanto para tomates que serão consumidos *in natura* quanto para aqueles que serão processados, pois irá interferir diretamente no resultado final do produto assim como nos custos de produção. Portanto, seu controle garante que o produto final satisfaça as exigências e requisitos do mercado. Alguns parâmetros que devem ser controlados para uma boa qualidade são agrupados em da seguinte forma: aparência, textura, “flavor” (sabor e aroma), valor nutritivo e rendimento (3,4).

Para uma maior aceitação do consumidor, frutos destinados ao mercado fresco devem apresentar alguns padrões de qualidade, principalmente em atributos como, formato do fruto, teores de açúcar (sólidos solúveis e açúcares redutores), acidez total, teores de ácidos orgânicos (principalmente ácido ascórbico e cítrico), dentre outros. Ao longo dos anos programas de melhoramento em tomate focaram em ações para, principalmente, atingir altos níveis de rendimento e objetivando algumas características no formato do fruto (10). Nas últimas três décadas, devido a mudanças nas demandas dos consumidores por produtos com maiores teores nutricionais e qualidade sensorial, estes programas precisaram se adaptar e

focar numa melhora da qualidade do fruto além de aumentar o rendimento da produção (10,11). Tal mudança trouxe uma maior diversidade de cultivares, onde cada um deles apresenta características diferentes em relação a açúcares, ácidos e carotenoides.

Na indústria de processamento de tomate alguns atributos de qualidade, como a coloração, firmeza, consistência e o teor de sólidos solúveis são de maior importância para garantir um produto final nos padrões desejados (12). Os métodos de classificação da matéria prima utilizados pela indústria são, na grande maioria, manuais e não muito eficazes devido aos limites de seleção de frutos na esteira de processamento. A adição de uma etapa automatizada de classificação e exclusão de frutos impróprios resultaria num maior rendimento e qualidade final.

Durante o processamento a cor do tomate tem grande importância, pois irá influenciar diretamente na coloração final do produto atomatado (13). O consumidor é exigente quanto à cor do extrato de tomate sendo que a coloração vermelho intensa é preferível (9,13). Portanto deve-se evitar uma grande proporção de tomates verdes, para que o produto final se mantenha vermelho intenso e satisfaça o consumidor. Além disso, tomates com coloração vermelho intenso apresentam altos teores de carotenoides, mais especificamente licopeno, aumentando os teores de compostos bioativos do fruto (13) e consequentemente do tomate processado. Esse composto tem característica antioxidante e alguns estudos mostram que seu consumo pode diminuir os riscos de doenças crônicas como câncer e doenças cardiovasculares (14,15). O teor de licopeno, em geral, no fruto de tomate *in*

natura é de 30 mg.kg⁻¹, no suco de tomate 159 mg.kg⁻¹ e no ketchup, em média, 100 mg.kg⁻¹ do produto (7). Mesmo apresentando grande importância na qualidade, o teor de carotenoides não tem sido usualmente analisado ou controlado durante a cadeia de processamento, isso porque seus métodos de análise demandam muito tempo e manipulação das amostras, além de serem destrutivos.

Juntamente com a coloração, a consistência final do molho ou pasta de tomate é fator crucial para o consumidor (16). A consistência final depende de fatores como grau de amadurecimento do fruto e diferentes cultivares (17). Ao longo do processo de amadurecimento ocorre a perda progressiva da consistência (ou firmeza) em decorrência de um processo complexo que envolve diferentes mecanismos como: perda do turgor celular, redução do tamanho e distribuição dos polímeros da parede celular, ação de enzimas hidrolíticas e outros mecanismos não enzimáticos (3,4).

Uma das principais características avaliadas e controladas durante o processamento de tomates é o teor de sólidos solúveis (SS), o qual é medido por refratometria, em °Brix, e é utilizado como medida estimada do teor de açúcares nos frutos, podendo indicar o seu grau de amadurecimento (12,18). Os SS estão, diretamente, relacionados ao rendimento industrial, quanto maior o seu valor, maior será o rendimento e menor o gasto de energia no processo de concentração da polpa (19). Isso porque, quanto maior a quantidade de SS do fruto menor será a quantidade de água, gerando um aumento do rendimento da polpa concentrada (20). Segundo estudos da Embrapa Hortaliças (2006), para cada aumento de 1° Brix na matéria-prima

existe um incremento de 20% no rendimento industrial. As indústrias brasileiras recebem tomates com SS médio de 4,5° Brix (21).

Além do SS, a acidez do produto é outro parâmetro do atributo 'flavor' que deve ser avaliado e controlado durante a etapa de comercialização e processamento. A acidez é atribuída, principalmente, aos ácidos orgânicos que se encontram dissolvidos nos vacúolos das células. A acidez da polpa influencia no sabor do fruto e interfere também no período de aquecimento durante a esterilização da polpa. Um pH inferior a 4,5 é necessário para impedir a proliferação de micro-organismos no produto final, sendo que valores de pH acima de 4,5 requerem períodos mais longos de esterilização, levando a um maior consumo de energia e maior custo do processamento (7). Portanto, realizar uma classificação inicial selecionando tomates com maiores teores de SS e adequado pH pode aumentar o rendimento industrial.

Além do controle da matéria prima é essencial que, durante todo o processamento, seja avaliada e garantida a qualidade do produto industrializado. Laboratórios de qualidade dentro das indústrias fazem análises, nas suas linhas de produção, 24h por dia. As análises de consistência, viscosidade, teor de sólidos solúveis, acidez e coloração são realizadas por meio de métodos convencionais, como titulação, refratometria, colorimetria, dentre outras. Esse tipo de metodologia destrutiva requer despesas mais elevadas com amostras e reagentes, além de demandar muito tempo e mão de obra especializada para análise.

Portanto, todos os atributos descritos são importantes de ser avaliados desde o cultivo até o processamento dos tomates. O desenvolvimento e

utilização de novos métodos de análises, mais rápidos e não destrutivos, podem otimizar todo o processo de análises laboratoriais e de campo. Além disso, com técnicas rápidas e de menor manipulação das amostras alguns parâmetros importantes, e que em geral não são controlados como aqueles que dizem a respeito ao valor nutricional do produto, poderão ser analisados e controlados agregando valor ao produto final (12).

Técnicas rápidas, baratas e não destrutivas, como a utilização de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear, são uma ótima alternativa durante todas as etapas do processamento e também para a avaliação da qualidade de tomates destinados ao mercado fresco. Nestes métodos a manipulação/preparo da amostra é a mais reduzida possível (na maioria das vezes não é necessário sequer algum preparo), e na maioria dos casos, possibilita a avaliação simultânea de todos os atributos de qualidade (23–28).

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, essa radiação pode ser dividida em regiões de energia (29). No caso da radiação de infravermelho, que corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas, ela está subdividida em infravermelho próximo - NIR ($4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio - MIR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($100 - 400 \text{ cm}^{-1}$) (29). O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (31). Por sua vez, a região do espectro eletromagnético que corresponde a ressonância magnética nuclear é a região de rádio frequência (30) e a interação ocorre

quando as spins nucleares dos elementos contidos nas amostras estão na presença de um campo magnético.

As técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN), aliadas com ferramentas matemáticas e computacionais, podem ser uma alternativa para desenvolvimento de métodos rápidos e precisos para análise de qualidade. Mostrando grande potencial para monitoramento da qualidade de produtos vegetais em linhas de processamento.

Os espectros de infravermelho próximos - NIR são complexos, pois apresentam informações de sobretons e de bandas de combinação. Isso torna os espectros na faixa NIR muito mais complexos do que os espectros de MIR o que dificulta a atribuição de bandas específicas de absorção (32,33) e pode tornar difícil a interpretação de espectros de misturas complexas como frutas e hortaliças. Levando a necessidade de recorrer a métodos estatísticos multivariados para gerar modelos utilizando muitos comprimentos de onda (34).

A técnica de infravermelho próximo tem aplicações na análise quantitativa e qualitativa de materiais (35), fármacos (36), alimentos (37–40) e também no controle de processos (41). Muitos estudos mostraram a viabilidade e eficiência na utilização do NIR na predição da qualidade interna de frutas (38,42–46) e hortaliças (47). Modelos de calibração, a partir da análise dos espectros obtidos por infravermelho próximo, foram desenvolvidos para estimar firmeza e sólidos solúveis, de forma não destrutiva, em pêssegos (48,49) e citros (45,50–53).

Clément e colaboradores (2008) analisando parâmetros de qualidade em tomates, de diferentes cultivares, de forma não destrutiva por meio de NIR obtiveram um modelo de predição de licopeno e coloração com alta acurácia ($r^2 = 0,96$ e $r^2 = 0,98$, respectivamente). Porém, para a predição da qualidade interna (pH, SST, acidez titulável e condutividade elétrica) os modelos foram menos precisos, devido a baixa variabilidade desses parâmetros entre as amostras.

Em estudo da análise simultânea de SS, açúcares e acidez em produtos concentrados de tomate (20) foram obtidos modelos com habilidade de previsão, por meio da ferramenta quimiométrica PLS (Regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial Least Squares*). He e colaboradores (2005) comprovaram o potencial de aplicação da espectroscopia de reflectância no visível e infravermelho próximo como método não destrutivo na medição de características do tomate 'Heatwave' (SS, pH, e firmeza), eles desenvolveram modelos com alta correlação e baixo erro.

Assim como NIR, a aplicação da técnica de MIR já vem sendo amplamente utilizada, sendo a principal região da espectroscopia vibracional é a do infravermelho médio (MIR) (30). Espectros de MIR fornecem informações de frequência de vibrações moleculares fundamentais (56), que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado (30,57). Essa técnica permite a identificação de moléculas orgânicas e a caracterização de grupos funcionais, tais como aqueles presentes em ácidos orgânicos e polissacarídeos (32). Até alguns anos atrás, a sua utilização

estava restrita a análise qualitativa de compostos orgânicos, relacionada principalmente à identificação de ligações moleculares. Com o desenvolvimento de espectrofotômetros com transformada de Fourier (FT) houve um aumento no número e tipo de aplicações da espectroscopia na região do MIR (57,58). A partir de então, passou também a ser usado para análise quantitativa de amostras complexas (24).

Os espectros obtidos na região do MIR, diferentemente dos obtidos por NIR, apresentam bandas bem definidas, facilitando a interpretação de seus sinais (12). Esta faixa espectral é bastante útil para a identificação de compostos, pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas, as quais resultam em mudanças significativas do perfil e na distribuição das bandas de absorção, tornando possível a identificação de um composto orgânico comparando seu espectro com banco de dados pré-existentes (59).

Apesar do espectro de infravermelho médio (MIR) ser o mais utilizado na química orgânica, pois fornece informações diversas que auxiliam na análise da composição das moléculas químicas, existem ainda poucos estudos que relatam o uso de MIR para determinar composição de frutas e hortaliças intactas (60,61).

Ao comparar a utilização da técnica de MIR e NIR na análise de ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido málico) e açúcares (sacarose, frutose e glicose) em amostras liofilizadas de maracujá, De Oliveira e colaboradores (2014) encontraram que modelos de MIR apresentaram melhores resultados do que aqueles construídos com NIR.

Outra técnica baseada em espectroscopia, a ressonância magnética nuclear (RMN) se fundamenta no registro da interação da radiação eletromagnética na região de rádio frequência, 2 a 1200 MHz, com núcleos atômicos (30). Os núcleos absorvem radiação eletromagnética quando expostos a um campo magnético. A técnica de RMN permite a observação de núcleos com momento magnético nuclear ou spin $\neq 0$ (62,63). A espectroscopia de RMN pode ser subdividida em aplicações em alta e baixa resolução. Espectrômetros de baixo campo (ou baixa resolução), também chamada de RMN no domínio do tempo (RMN-DT) vêm sendo utilizados para análise de qualidade de produtos agroindustriais desde a década de 1970 (64,65). A rapidez na análise sem necessidade de destruição da amostra, além da facilidade na execução, são as principais vantagens dos espectrômetros de baixo campo sobre os métodos convencionais (27).

A utilização de RMN para análise de produtos alimentícios vem crescendo ao longo dos últimos anos (66). A técnica vem sendo aplicada na análise de parâmetros de qualidade em frutas como SS em ameixas (28) e atributos sensoriais e qualidade físico-química em laranjas (42,67,68), mangas (69), bananas (62) e também na determinação de adulteração de alimentos, como leites (64) e azeites (65). Em um estudo de classificação de frutos a partir de atributo sensorial, Flores e colaboradores (2016) classificaram laranjas em dois grupos de acordo com o SS de seus sucos. Essa classificação foi obtida por meio dos sinais de decaimento de RMN das laranjas intactas e posteriormente foi realizada análise sensorial que corroborou com a classificação instrumental.

Devido a complexidade dos dados gerados tanto a partir das técnicas de infravermelho quanto de RMN, elas são dependentes de ferramentas estatísticas e matemáticas elaboradas e complexas para processar os sinais analíticos (espectros ou sinais de decaimento por exemplo) (23), retirando o máximo de informações importantes possíveis. Nos últimos anos, o número de estudos com técnicas instrumentais mais sofisticadas para análises de alimentos têm aumentando, isso tem sido possível graças ao surgimento de métodos mais complexos e robustos para tratamento dos dados, como é o caso de ferramentas quimiométricas e algoritmos de aprendizado de máquinas.

A quimiometria, ou análise multivariada, tem como objetivo facilitar a interpretação de dados multivariados, retirando o máximo de informação possível (23). Dentre as diversas áreas da análise multivariada podemos citar quatro principais: planejamento e otimização de experimentos, pré-tratamentos matemáticos, métodos de classificação e métodos de regressão ou calibração multivariada. De uma maneira geral, calibração multivariada é composta por três etapas: calibração, predição e validação (70). Neste trabalho os métodos de calibração multivariada foram utilizados, pois possibilitam a realização de determinações quantitativas de compostos de interesse presentes na amostra.

A ferramenta base dos métodos de calibração é a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis), ela consiste em uma maneira de identificar a relação entre características extraídas de dados complexos quando os vetores de características têm

muitas dimensões (71). A PCA é uma análise exploratória dos dados não supervisionada, que transforma um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis da mesma dimensão, denominadas de componentes principais (72).

Outra ferramenta utilizada na quimiometria é a regressão em mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*). PLS é um método matemático baseado em uma relação linear entre variáveis instrumentais (X) e as variáveis de interesse (Y) (73). Esse é um método eficiente que consegue lidar com ruídos experimentais, colinearidade e não linearidade (74), além de ser considerado um método robusto, ou seja, os parâmetros do modelo desenvolvido não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração. Na construção dos modelos PLS, as variáveis X e Y são decompostas simultaneamente em uma soma de h variáveis latentes. Onde X é uma matriz $n \times p$ onde n é o número de amostras e p o número de variáveis de medida (absorbância em determinados comprimentos de ondas, por exemplo) e Y é um vetor da propriedade de interesse a ser medida pelo modelo (74,75).

A análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais (PLS-DA) é um método de reconhecimento de padrão supervisionado baseado no algoritmo PLS, técnica que busca a relação entre a resposta instrumental e propriedades de interesse (76). A relação é estabelecida por meio de uma matriz contendo as repostas instrumentais, X, com um vetor ou uma matriz contendo as propriedades de interesse, Y. No caso do PLS-DA a matriz X

permanece com os dados instrumentais (espectros) e a matriz Y recebe a designação da classe a qual a amostra pertence (77).

Assim como PLS-DA, a ferramenta SIMCA, Modelagem suave independente por analogia de classe (do inglês, *Soft Independent Modeling by Class Analogy*), é outro método quimiométrico supervisionado utilizado para o desenvolvimento de modelos de classificação. Foi a primeira técnica de modelagem de classe introduzida em quimiometria, SIMCA desenvolve modelos de classificação com base em uma PCA realizada utilizando apenas as amostras da categoria estudada (71). Ele assume que os valores medidos para um grupo de amostras parecidas tenderão para uma distribuição uniforme e modelável (78).

Além da quimiometria, tem sido implementado técnicas de *Machine learning*, ou em sua tradução aprendizado de máquina, no desenvolvimento de modelos para controle de qualidade em alimentos e demais setores. Aprendizado de máquina é umas das grandes aplicações da área de Inteligência Artificial (IA) (79). Existem diversos algoritmos de IA, em geral eles são utilizados para gerar classificadores para um conjunto de exemplos (80). Alguns autores caracterizam *Machine learnig* como programas que automaticamente melhoram com a experiência do algoritmo (81), outros definem como o processo de fazer o computador modificar ou adaptar suas ações para que obtenham maior acurácia (82), sendo que acurácia é uma possível medida de desempenho que representa a medida do quão bem as ações acolhidas refletem as corretas (79).

O *support vector machine* (SVM), ou máquinas de vetores suporte, é um dos principais algoritmos de *Machine Learning* para desenvolvimento de modelos de classificação (82) e foi introduzido na área pelo pesquisador Vapnik em 1992. Algumas características do algoritmo SVM são: boa capacidade de generalização, a qual é medida por sua eficiência na classificação de dados que não pertençam ao conjunto utilizado em seu treinamento (portanto, boa eficiência no conjunto de teste) (83); robustez em grandes dimensões, SVMs são ferramentas robustas quando utilizam dados com muitas dimensões, por exemplo imagens e espectros de infravermelho com centenas de variáveis; convexidade da função objetivo; e teoria bem definida dentro da matemática e estatística (80).

De maneira simplificada, o SVM separa um conjunto de objetos com diferentes classes utilizando um conceito de planos de decisão. O objetivo do algoritmo é encontrar um hiperplano ótimo de classificação (80). Para isso, o conjunto de dados original é compactado em conjuntos de vetores de suporte (84). SVM é um importante algoritmo de abordagens orientadas a dados para monitoramento de processos industriais, e vem sendo utilizada em diversas áreas como no processamento de informação biológica (85,86), reconhecimento e recuperação de imagens (87), diagnóstico de falhas industriais (88,89) e classificação em diversas áreas do agronegócio e indústria alimentícia (67,90–92).

Assim como SVM, o algoritmo *k- Nearest Neighbor* (kNN), ou *k – vizinhos mais próximos*, também é um algoritmo de aprendizado supervisionado dentro da área de *Machine learning* utilizado para

classificação (93). Ele é um dos mais simples de todos os algoritmos de aprendizado de máquina. O conceito geral consiste em classificar um novo exemplo calculando a distância entre os k exemplos mais próximos a ele (67).

Em resumo, um objeto é classificado por maioria dos votos de seus vizinhos, com o objeto sendo atribuído à classe mais comum entre os k vizinhos mais próximos (k é um número inteiro positivo, tipicamente pequeno). Se $k = 1$, o objeto é simplesmente atribuído à classe do seu vizinho mais próximo (94). Esse algoritmo vêm sendo utilizado em diversos trabalhos no setor da agricultura (95) e mais especificamente na indústria de alimentos (67,90,92,96,97).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de técnicas espectroscópicas, de infravermelho próximo e médio e de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo, combinadas com ferramentas quimiométricas (PLS, PLS-DA e SIMCA) e algoritmos de aprendizado de máquinas (SVM e kNN), para monitoramento da qualidade de tomates para consumo *in natura* e aqueles destinados como matéria prima para processamento, como também em produtos derivados desse processamento industrial.

Considerações Finais

Este estudo resultou na comprovação de que as técnicas espectroscópicas de infravermelho próximo, médio e de ressonância magnética nuclear juntamente com ferramentas quimiométricas e algoritmos de aprendizagem de máquina, podem ser uma forma alternativa e rápida para analisar parâmetros de qualidade em tomates e seus produtos derivados.

Os espectrômetros NIR portáteis, NeoSpectra e NeoSpectra – Micro, utilizados nos capítulos 1 e 4 resultaram em performances similares ou melhores quando comparados com equipamentos de bancada. Trazendo vantagens como valor muito mais baixo e acessível a pequenas empresas e produtores, análises rápidas com alta acurácia e avaliação de diversos atributos de qualidade simultaneamente.

A aplicação de RMN-DT na classificação de tomates de acordo com seu índice de maturação, teor de sólidos solúveis e firmeza representará um grande ganho de valor agregado na indústria de processamento de tomates. Pois com um melhor controle da sua matéria prima esse setor pode obter produtos finais de melhor qualidade e diminuir gastos durante a produção.

Portanto, fica evidente que a implementação de métodos espectroscópicos durante toda a cadeia de produção e processamento de tomates pode trazer grandes avanços e melhorias no setor agroindustrial e alimentício.

Referências

1. Bai Y, Lindhout P. Domestication and breeding of tomatoes: what have we gained and what can we gain in the future? *Ann Bot.* 2007;100(5):1085-94. doi: 10.1093/aob/mcm150.
2. Pedro AM, Ferreira MM. Nondestructive determination of solids and carotenoids in tomato products by near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Anal Chem.* 2005;77(8):2505-11. doi: 10.1021/ac048651r.
3. Chitarra MIF, Chitarra AB. Pós-colheita de frutas e hortaliças : fisiologia e manuseio. 2. ed. rev. amp. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2005.
4. Kader AA. Quality and Safety Factors: Definition and Evaluation for Fresh Horticultural Crops. In: Kader AA. editor. *Postharvest Technology of Horticultural Crops*. 3rd. ed. California: University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, 2002. p. 535.
5. Ajayi AA, Olasehinde IG. Studies on the pH and protein content of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) fruits deteriorated by *Aspergillus niger*. *Sci Res Essays.* 2009;4(3):185–7.
6. Macleod RF, Kader AA, Morris LL. Damage to fresh tomatoes can be reduced. *California Agriculture* 1976;30(12):10-12.
7. Monteiro CS, Balbi ME, Miguel OG, Penteado PTP da S, Haracemiv SMC. Qualidade nutricional e antioxidante do tomate “tipo italiano”. *Alimentos e Nutrição.* 2008;19(1):25-31.
8. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

- [Internet]. 2020. Acessado em 28/08/2020.
<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>.
9. Embrapa Hortaliças. Cultivo de Tomate para Industrialização. [Internet]. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa; 2006. (Sistemas de Produção, 1) Available from:
https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustrial_2ed/index.htm.
 10. Bai Y, Lindhout P. Domestication and breeding of tomatoes: What have we gained and what can we gain in the future? *Ann Bot*. 2007;100(5):1085–94.
 11. Ibáñez G, Valcárcel M, Cebolla-Cornejo J, Roselló S. FT-MIR determination of taste-related compounds in tomato: a high throughput phenotyping analysis for selection programs. *J Sci Food Agric*. 2019;99(11):5140–8.
 12. Ayvaz H, Sierra-Cadavid A, Aykas DP, Mulqueeney B, Sullivan S, Rodriguez-Saona LE. Monitoring multicomponent quality traits in tomato juice using portable mid-infrared (MIR) spectroscopy and multivariate analysis. *Food Control* [Internet]. 2016 Aug;66(January):79–86. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956713516300329>
 13. Gould WA. Color and Color Measurement. *Tomato Prod Process Technol* [Internet]. 1992;297–312. Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845695996500256>
 14. Agarwal S, Rao A V. Tomato lycopene and its role in human health and

- chronic diseases. CMAJ [Internet]. 2000;163(6):739–44. Available from: <http://www.cmaj.ca/content/163/6/739.abstract>
15. Fabrbri ADT. Estudo da radiação ionizante em tomates in natura (*Lycopersicum esculentum* mill) e no teor de licopeno do molho. [Dissertação]. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Tecnologia Nuclear - Aplicações. USP; 2009.
 16. Berta M, Wiklund J, Kotz R. Correlation between in-line measurements of tomato ketchup shear viscosity and extensional viscosity. 2016;173:8–14.
 17. Ishida N, Koizumi M, Kano H. Ontogenetic changes in water in cherry tomato fruits measured by nuclear magnetic resonance imaging. Sci Hortic (Amsterdam). 1994;57(4):335–46.
 18. Bureau S, Arbex de Castro Vilas Boas A, Giovinnazzo R, Jaillais B, Page D. Toward the implementation of mid-infrared spectroscopy along the processing chain to improve quality of the tomato based products. LWT [Internet]. 2020 Aug;130:109518. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643820305077>.
 19. Gliordano LB de, Ribeiro CS. Origem. Botânica e Composição Química do fruto. Tomate para processamento industrial. 2000;12–7.
 20. Pedro AMK, Ferreira MMC. Simultaneously calibrating solids , sugars and acidity of tomato products using PLS2 and NIR spectroscopy. 2007;595:221–7.
 21. Tavares CA, Rodriguez-Amaya DB. Carotenoid Composition of Brazilian Tomatoes and Tomato Products. LWT - Food Sci Technol.

- 1993;27(3):219-24.
22. AOAC. Official Methods of analysis of the Association of Analytical Chemists International. 14th. ed. Washington, DC: AOAC; 1992.
 23. Nicolai BM, Defraeye T, De Ketelaere B, Herremans E, Hertog MLATM, Saeys W, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality. Vol. 5, Annual review of food science and technology. 2014; v. 5:285-312. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092410>.
 24. Sun D-W, Schulz H, Baranska M. Fruits and vegetables. In: Sun Da-Wen, editor. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. 2009. Chapter 12:321-53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.00012-2>.
 25. Sun D-W, Huang Y, Rasco BA, Cavinato AG. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. Infrared Spectrosc Food Qual Anal Control. 2009;355–75.
 26. Huang H, Yu H, Xu H, Ying Y. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. J Food Eng. 2008;87(3):303–13.
 27. Colnago LA, Engelsberg M, Souza A, Barbosa L. High-Throughput, Non-Destructive Determination of Oil Content in Intact Seeds by Continuous Wave-Free Precession NMR. 2007;79(3):1271–4.
 28. Pereira FMV, Carvalho A de S, Cabeça LF, Colnago LA. Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. Microchem J [Internet]. 2013 May;108:14–7. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.12.003>

29. Dufour É. Principles of Infrared Spectroscopy. In: Sun Da-Wen. editor. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. San Diego, CA: Academic Press; 2009;3-27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.00001-8>
30. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Princípios de Análise Instrumental, 5a. ed. São Paulo: Bookman; 2002.
31. Subramanian A, Prabhakar V, Rodriguez-Saona L. Analytical Methods: Infrared Spectroscopy in Dairy Analysis. Reference Module in Food Science. Elsevier; 2016. ISBN 9780081005965. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005965006028>.
32. Bellon-Maurel V, McBratney A. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils – Critical review and research perspectives. Soil Biol Biochem. 2011 Jul;43(7):1398–410.
33. Nicolai BM, Beullens K, Bobelyn E, Peirs A, Saeys W, Theron KI, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. Postharvest Biol Technol. 2007 Nov;46(2):99–118.
34. Holl JM. Basic Atomic and Molecular Spectroscopy. (Tutorial Chemistry Texts): Volume 11. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2002. ISBN-13: 978-0854046676.
35. Pasikatan MC, Steele JL, Spillman CK, Haque E. Near Infrared

- Reflectance Spectroscopy for Online Particle Size Analysis of Powders and Ground Materials. *J Near Infrared Spectrosc.* 2001;9(3):153–64.
36. Madeira CRC, Piantavini MS, Trindade ACLB. Aplicação da espectrofotometria na região do infravermelho associado a calibração multivariada no controle de qualidade de fármacos – Revisão. *Visão Acadêmica*, Curitiba, 2015;16(1):179-97. <https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/40358/26375>.
 37. Caramês ETS, Alamar PD, Poppi RJ, Pallone JAL. Quality control of cashew apple and guava nectar by near infrared spectroscopy. *J Food Compos Anal* [Internet]. 2016;56:41–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2016.12.002>
 38. Mariani NCT, Da Costa RC, De Lima KMG, Nardini V, Cunha J??nior LC, Teixeira GHDA. Predicting soluble solid content in intact jaboticaba [*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg] fruit using near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Food Chem.* 2014;159:458–62.
 39. Snyder AB, Sweeney CFCF, Rodriguez-saona LE, Giusti MM. Rapid authentication of concord juice concentration in a grape juice blend using Fourier-Transform infrared spectroscopy and chemometric analysis. *Food Chem* [Internet]. 2014 Mar;147:295–301. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814613014052>
 40. Limm W, Karunathilaka SR, Yakes BJ, Mossoba M. A portable mid-infrared spectrometer and a non-targeted chemometric approach for the rapid screening of economically motivated adulteration of milk powder. *Int Dairy J.* 2018;85:177–83.

41. De Oliveira GA, Castilhos F, Renard CMA-G, Bureau S. Comparison of NIR and MIR spectroscopic methods for determination of individual sugars, organic acids and carotenoids in passion fruit. *Food Res Int.* 2014 Jun;60:154–62.
42. Bizzani M, Flores DWM, Colnago LA, Ferreira MD. Non-invasive spectroscopic methods to estimate orange firmness, peel thickness, and total pectin content. *Microchem J.* 2017;133:168–74.
43. Dall' Acqua YG, Cunha Júnior LC, Nardini V, Lopes VG, Pessoa JD da C, de Almeida Teixeira GH. Discrimination of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) and *Euterpe edulis* Mart. (Juçara) Intact Fruit Using Near-Infrared (NIR) Spectroscopy and Linear Discriminant Analysis. *J Food Process Preserv.* 2015;39(6):2856–65.
44. Maniware P, Nakano K, Boonyakiat D, Ohashi S, Hiroi M, Tohyama T. The use of visible and near infrared spectroscopy for evaluating passion fruit postharvest quality. *J Food Eng.* 2014 Dec;143:33–43.
45. Cayuela JA, Weiland C. Intact orange quality prediction with two portable NIR spectrometers. *Postharvest Biol Technol.* 2010;58(2):113–20.
46. Cunha Júnior LC, Teixeira GH de A, Nardini V, Walsh KB. Quality evaluation of intact açaí and juçara fruit by means of near infrared spectroscopy. *Postharvest Biol Technol* [Internet]. 2016;112:64–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.10.001>
47. Pérez-marín D, Torres I, Entrenas J, Vega M, Sánchez M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Pre-harvest screening on-vine of spinach quality and safety using NIRS

- technology. 2019;207(1258):242–50.
48. Nascimento PAM, Carvalho LC de, Júnior LCC, Pereira FMV, Teixeira GH de A. Robust PLS models for soluble solids content and firmness determination in low chilling peach using near-infrared spectroscopy (NIR). *Postharvest Biol Technol*. 2016;111:345–51.
 49. Betemps DL, Fachinello JC, Galarça SP, Machado NP, Remorini D, Massai R, et al. Espectroscopia do visível e infra-vermelho próximo para estimar sólidos solúveis e firmeza de polpa em função da época de colheita em pêssegos. *Semin Ciências Agrárias*. 2014 Jun 23;35(3):1257.
 50. Cayuela Sánchez JA. Citrus Internal Quality Predictions by NIR Spectroscopy. *Glob Sci Books*. 2008;(1):77–82.
 51. Gómez AH, He Y, Pereira AG. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *J Food Eng*. 2006 Nov;77(2):313–9.
 52. Guthrie JA, Walsh KB, Reid DJ, Liebenberg CJ. Assessment of internal quality attributes of mandarin fruit. 1. NIR calibration model development. *Aust J Agric Res*. 2005;56(4):405.
 53. Kawano S, Fujiwara T. Determination Content in Satsuma Mandarin Near Infrared (NIR) Transmittance. *J Japanese Soc Hortic Sci*. 1993;62(2):465–70.
 54. Clément A, Dorais M, Vernon M. Nondestructive Measurement of Fresh Tomato Lycopene Content and Other Physicochemical Characteristics Using Visible - NIR Spectroscopy. *J Agric Food Chem*. 2008;56:9813–

- 8.
55. He Y, Zhang Y, Pereira AG, Gómez AH, Wang J. Nondestructive Determination of Tomato Fruit Quality Characteristics Using Vis / NIR Spectroscopy Technique. *Int J Inf Technol*. 2005;11(11):97-108.
56. Shiroma-Kian C, De Nardo T, Halim Y, Francis D, Rodriguez-Saona LE. Rapid and simultaneous determination of lycopene and beta-carotene contents in tomato juice by infrared spectroscopy. *J Agric Food Chem*. 2009 Feb 25;57(4):1105–12.
57. Pavia DL, Kris GS, Lampman GM, Vyvyan JR. Introdução à espectroscopia. 1ª. Cengage Learning; 2010. 716 p.
58. Ferreira DS. Aplicação de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade em soja e quinoa. [Tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2013.
59. Correa C. Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da mistura biodiesel/diesel usando cartas de controle multivariadas. [Trabalho de Conclusão de Graduação]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012.
60. Santos PM, Pereira-Filho ER, Rodriguez-Saona LE. Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food Chem*. 2013; May 1;138(1):19-24.
61. Brás LP, Bernardino SA, Lopes JA, Menezes JC. Multiblock PLS as an approach to compare and combine NIR and MIR spectra in calibrations of soybean flour. *Chemom Intell Lab Syst*. 2005;

62. Ribeiro FZ, Marconcini LV, de Toledo IB, de Vasconcellos Azeredo RB, Barbosa LL, Colnago LA. Nuclear magnetic resonance water relaxation time changes in bananas during ripening: A new mechanism. *J Sci Food Agric*. 2010;90(12):2052–7.
63. Colnago LAC, Forato LA, Bernardes Filho R. Análise da Qualidade de Frutas por Ressonância Magnética Nuclear. In: Ferreira MD. editor. *Tecnologias pós-colheita em frutas e hortaliças*. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 286.
64. Santos PM dos. Desenvolvimento da técnica de precessão livre no estado estacionário para aumento da razão sinal ruído em espectros de RMN de alta resolução. [Dissertação]. São Carlos: Universidade de São Paulo; 2009.
65. Santos PM, Vinicius F, Kock C, Santos MS, Lobo CMS, Carvalho AS, et al. Non - Invasive Detection of Adulterated Olive Oil in Full Bottles Using Time - Domain NMR Relaxometry. *J Braz Chem Soc*. 2017;28(2):385-90.
66. Duynhoven J Van, Voda A, Witek M, As H Van. Chapter 3 - Time-Domain NMR Applied to Food Products [Internet]. 1st ed. Vol. 69, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Elsevier Ltd.; 2010. 145–197 p. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0066-4103\(10\)69003-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0066-4103(10)69003-5)
67. Bizzani M, Menezesflores DW, Colnago LA, Ferreira MD. Monitoring of soluble pectin content in orange juice by means of MIR and TD-NMR spectroscopy combined with machine learning. *Food Chem* [Internet]. 2020; Dec;332:127383. Available from:

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127383>

68. Flores DWM, Colnago LA, Ferreira MD, Spoto MHF. Prediction of Orange juice sensorial attributes from intact fruits by TD-NMR. *Microchem J.* 2016;128:113–7.
69. Bizzani M, William Menezes Flores D, Bueno Moraes T, Alberto Colnago L, David Ferreira M, Helena Fillet Spoto M. Non-invasive detection of internal flesh breakdown in intact Palmer mangoes using time-domain nuclear magnetic resonance relaxometry. *Microchemical Journal.* 2020;158: 105208.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X20317136?via%3Dihub>.
70. Medeiros AM de. Determinação de sólidos solúveis totais em sucos de laranja comerciais utilizando espectroscopia e calibração multivariada. [trabalho de conclusão de Curso TCC] Campina Grande, PB: Universidade Estadual da Paraíba; 2014.
71. Ferreira MMC. Quimiometria: Conceitos, Métodos e Apliações. Campinas: Editora Un. Campinas; 2015. 493 p.
72. Varella CAA. Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias: Análise de componentes principais. Seropedica, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); 2008.
73. Geladi P, Kowalski BR. Partial Least-Squares Regression - a Tutorial. *Anal Chim Acta.* 1986;185:1–17.
74. Beebe KR, Randy JP, Seasholtz MB. Chemometrics: A practical guide. New York; John Wiley & Sons; 1998. (Wiley-Interscience Series on

Laboratory Automation).

75. Lavine BK. Chemometrics. Anal Chem. 1998 Jun;70(12):209–28.
76. Barker M, Rayens W. Partial least squares for discrimination. J Chemom. 2003;17(3):166–73.
77. Varmuza K, Filzmoser P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. Boca Raton, FL: CRC Press; 2009. (Engineering & Technology, Physical Sciences).
78. Lima GF, Andrade SAC, da Silva VH, Honorato FA. Multivariate Classification of UHT Milk as to the Presence of Lactose Using Benchtop and Portable NIR Spectrometers. Food Anal Methods [Internet]. 2018 Oct 20;11(10):2699–706. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s12161-018-1253-7>
79. Almeida FG. Automação de classificador SVM para aplicação em projetos de consultoria de gestão. [Dissertação]. Brasília: Universidade de Brasília; 2019.
80. Lorena AC, Carvalho ACPLF. Introdução às Máquinas de Vetores Suporte (Support Vector Machines). [Relatório Técnico]. São Carlos; 2003AD. 66p.
81. Mitchell TM. Machine Learning, Hardcover; Blacklick, Ohio, U.s.a.: McGraw-Hill Science/Engineering/Math. 1997. ISBN 9780070428072.
82. Marsland S. Machine Learning: An Algorithmic Perspective. 2nd. ed. Herbrich R, Graepel T, editors. Boca Raton, FL: CRC Press; Chapman & Hall Book; 2015. (Chapman & Hall/CRC, Machine Learning & Pattern Recognition Series).

83. Yin Z, Liu J, Krueger M, Gao H. Introduction of SVM algorithms and recent applications about fault diagnosis and other aspects. In: 2015 IEEE 13th International Conference on Industrial Informatics (INDIN), Cambridge, 2015:550–555. <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=7281793>.
84. Liu Z, Lv X, Liu K, Shi S. Study on SVM compared with the other text classification methods. 2nd Int Work Educ Technol Comput Sci ETCS 2010. 2010;1:219–22.
85. Hellicar AD, Smith D, Engelke U, Henshall J. A Hierarchical Learning Approach to Calibrate Allele Frequencies for SNP Based Genotyping of DNA Pools. 2014 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN). (6-11 July 2014, Beijing, China). <https://ieeexplore.ieee.org/document/6889697>
86. Hassan UK, Nawi NM, Kasim S. Classify a Protein Domain using Sigmoid Support Vector Machine. 2014 International Conference on Information Science & Applications (ICISA). (6-7 May 2014, Seoul, South Korea). <https://ieeexplore.ieee.org/document/6847375>.
87. Belahcene M, Chouchane A, Mokhtari N. 2D and 3D face recognition based on IPC detection and patch of interest regions. 2014 International Conference on Connected Vehicles and Expo (ICCVE), Vienna, 2014: 627-628. <https://ieeexplore.ieee.org/document/7297624>.
88. Appana DK, Prosvirin A. Reliable fault diagnosis of bearings with varying rotational speeds using envelope spectrum and convolution neural networks. Soft Comput [Internet]. 2018;22(20):6719–29. Available from:

<https://doi.org/10.1007/s00500-018-3256-0>

89. Demetgul M. Fault diagnosis on production systems with support vector machine and decision trees algorithms. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013;67(9-12):2183-94. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00170-012-4639-5>.
90. Teye E, Amuah CLY, McGrath T, Elliott C. Innovative and rapid analysis for rice authenticity using hand-held NIR spectrometry and chemometrics. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2019;147–54.
91. Gao X, Lu T, Liu P, Lu Q. A soil moisture classification model based on SVM used in agricultural WSN. 2014 IEEE 7th Joint International Information Technology and Artificial Intelligence Conference. 2014:432-436.
92. Zheng W, Fu X, Ying Y. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Spectroscopy-based food classification with extreme learning machine. *Chemom Intell Lab Syst* [Internet]. 2014;139:42–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.09.015>
93. Zhang H, Berg AC, Maire M, Malik J. SVM-KNN : Discriminative Nearest Neighbor Classification for Visual Category. In: IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR'06). 2006. p. 35.
94. Raikwal JS, Saxena K. Performance Evaluation of SVM and K-Nearest Neighbor Algorithm over Medical Data set. *Int J Comput Appl*. 2012;50(14):35–9.

95. Lebrini Y, Boudhar A, Lionboui RHH, Arrach LER. Identifying Agricultural Systems Using SVM Classification Approach Based on Phenological Metrics in a Semi - arid Region of Morocco. *Earth Syst Environ* [Internet]. 2019;3(2):277–88. Available from: <https://doi.org/10.1007/s41748-019-00106-z>
96. Gerhardt N, Schwolow S, Rohn S, Pérez-Cacho PR, Galán-Soldevilla H, Arce L, et al. Quality assessment of olive oils based on temperature-ramped HS-GC-IMS and sensory evaluation: Comparison of different processing approaches by LDA, kNN, and SVM. *Food Chem* [Internet]. 2018;11(95). Available from: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.095>
97. Krithika N, Sevarani AG. An Individual Grape Leaf Disease Identification Using Leaf Skeletons and KNN Classification. In: 2017 International Conference on Innovations in Information, Embedded and Communication Systems (ICIIECS). 2017.