



Temas Agrarios

ISSN: 0122-7610

ISSN: 2389-9182

revistatemasagrarios@correo.unicordoba.edu.co

Universidad de Córdoba

Colombia

Santana1, Elisson Alves; Costa, Daniel dos Santos; de Medeiros, José Francismar
Determinação de amido e carboidrato em folhas de mangueira com o uso espectroscopia Vis-NIR.
Temas Agrarios, vol. 27, núm. 2, 2022, Julho-, pp. 397-410
Universidad de Córdoba
Colombia

DOI: <https://doi.org/10.21897/rta.v27i2.3114>

- ▶ Número completo
- ▶ Mais informações do artigo
- ▶ Site da revista em redalyc.org



Determinação de amido e carboidratos em folhas de mangueira com o uso espectroscopia Vis-NIR

Determinación de almidón y carbohidrato en hojas de mango mediante espectroscopía Vis-NIR

Determination of starch and carbohydrate in mango leaves using Vis-NIR spectroscopy

Elisson Alves Santana^{1*}; Daniel dos Santos Costa²; José Francismar de Medeiros¹

Recibido para publicación: 14 de diciembre de 2022 - Aceptado para publicación: 20 de diciembre de 2022

RESUMO

A produção de manga apresenta desafios, como a maturação dos ramos da mangueira, que aliada a boa nutrição e bioquímicos envolvidos nesse processo como o carboidrato e o amido favorece o desenvolvimento do vegetal. A utilização de técnicas não destrutivas e rápidas para determinar os teores desses componentes na planta, como a espectroscopia, pode otimizar a realização das análises desses componentes. Diante disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver modelos preditivos para determinação de teores de amido e carboidratos em folhas de mangueira “Palmer” com o uso da espectroscopia Vis-NIR submetidas a diferentes fontes de potássio. O trabalho foi desenvolvido na região do Vale do São Francisco, seguindo as seguintes etapas: (1) a amostragem das folhas; (2) análise espectrais; (3) determinação em laboratório dos teores de carboidratos e amido; e (4) desenvolvimento dos modelos preditivos de regressão e classificação. Os modelos preditivos de regressão utilizados foram a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLSR). Também foram desenvolvidos modelos discriminantes supervisionado para classificar as folhas da mangueira de acordo com as diferentes fontes potássicas utilizada, utilizando a análise discriminante linear (LDA). A espectroscopia Vis-NIR apresentou valores baixos para a avaliação não destrutivas de folhas de mangueira “Palmer” utilizando PCR e PLSR para predição de carboidrato e amido com R^2 de 0,58 menor que os modelos considerados excelentes ($R^2 > 0,90$); O desenvolvimento de modelos de classificação não possibilitou a discriminação das diferentes fontes de potássio em folhas de mangueira “Palmer” com precisão de 64,2%.

Palavras-chave: Análise bioquímicas; Adubos potássicos; *Mangifera indica* L; Métodos não destrutivos; Quimiometria.

RESUMEN

La producción de mango presenta desafíos, como la maduración de las ramas del mango, que, combinado con una buena nutrición y bioquímicos involucrados en ese proceso, como los carbohidratos y el almidón, favorecen el desarrollo de la planta. La utilización de técnicas no destructivas y rápidas para determinar los niveles de estos componentes en la planta, como la espectroscopia, puede optimizar el análisis de esos componentes. Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo desarrollar modelos predictivos para la determinación de contenido de almidón y carbohidratos en hojas de mango “Palmer” mediante espectroscopía Vis-NIR sometidas a diferentes fuentes de potasio. El trabajo se llevó a cabo en la región del Valle de São Francisco, siguiendo las siguientes etapas: (1) muestreo de hojas; (2) análisis espectral; (3) determinación de laboratorio de contenido de carbohidratos y almidón, y (4) desarrollo de los modelos predictivos de regresión y clasificación. Los modelos de regresión predictiva utilizados fueron Regresión de Componentes Principales (PCR) y Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLSR). También se desarrollaron modelos discriminantes supervisados para clasificar las hojas de mango según las diferentes fuentes de potasio utilizadas, utilizando análisis discriminante lineal (LDA). La espectroscopía Vis-NIR mostró valores bajos para la evaluación no destructiva de hojas de mango “Palmer” usando PCR y PLSR para predicción de carbohidratos y almidón con R^2 de 0,58 inferior a los modelos considerados excelentes ($R^2 > 0,90$); El desarrollo de modelos de clasificación no permitió las diferentes fuentes de potasio en hojas de mango “Palmer” con una precisión de 64,2%.

Palabras Clave: Análisis bioquímicos; Abonos potásicos; *Mangifera indica*; Métodos no destructivos; Quimiometría.

ABSTRACT

Mango production presents challenges, such as the maturation of the mango branches, which, combined with good nutrition and biochemicals involved in this process, such as carbohydrate and starch favor the development of the plant. Therefore, the use of non-destructive, fast techniques to determine the levels of these components in the plant, such as spectroscopy, can optimize the analysis of these components. Therefore, this work aimed to develop predictive models for determination of starch and carbohydrate contents in "Palmer" mango leaves using vis-nir spectroscopy subjected to different potassium sources. The work was carried out in the region of San Francisco Valley, using the following steps: (1) leaf sampling; (2) spectral analysis; (3) lab determination of carbohydrate and starch contents; and (4) development of predictive regression and classification models. The predictive regression models used were Principal Components Regression (PCR) and Partial Least Squares Regression (PLSR). Supervised discriminant models were also developed to classify mango leaves according to different potassium sources used, using linear discriminant analysis (LDA). Vis-NIR spectroscopy showed low values for the non-destructive evaluation of "Palmer" mango leaves using PCR and PLSR for carbohydrate and starch prediction with R^2 of 0.58 lower than the models considered excellent ($R^2 > 0.90$); The development of classification models did not allow the discrimination of different sources of potassium in "Palmer" mango leaves with an accuracy of 64.2%.

Key words: Biochemical analysis; Chemometrics; *Mangífera indica* L; Non-destructive methods; Potassium fertilizers.

¹Universidade Federal do Semiárido-UFERSA, Mossoró-RN, Brasil.

²Universidade Federal do Vale do São Francisco-UNIVASF, Juazeiro-BA, Brasil.

*Autor para correspondência: Elisson Alves Santana
Email: alves.agro@outlook.com

Cómo citar

Alves Santana, E., dos Santos Costa, D. e Francismar de Medeiros, J. 2022. Determinação de amido e carboidrato em folhas de mangueira com o uso espectroscopia Vis-NIR. *Temas Agrarios* 27(2): 397-410. <https://doi.org/10.21897/rta.v27i2.3114>



Temas Agrarios 2022. Este artículo se distribuye bajo los términos de la Licencia Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.es>), que permite copiar, redistribuir, remezclar, transformar y crear a partir del material, de forma no comercial, dando crédito y licencia de forma adecuada a los autores de la obra.

INTRODUÇÃO

Pertencente à família *Anacardiaceae*, a mangueira (*Mangifera indica* L.) é uma frutífera de grande importância para diversos países, como o Brasil, em que a maior parte da produção de manga está localizada na região do Vale do São Francisco que se concentra no Nordeste brasileiro, onde são produzidas principalmente mangas das cultivares ‘Tommy Atkins’ e ‘Palmer’ (Souza e Lima, 2023).

Mas assim como para qualquer outra cultura, existem empecilhos que precisam ser superados ou controlados como influência de fatores ambientais, desuniformidade no florescimento e maturação dos ramos (Oliveira *et al.*, 2019). Entre esses fatores, a maturação dos ramos da mangueira é importante para a cultura da mangueira, principalmente no período vegetativo, que é a etapa que antecede a floração, pois nessa fase que será definida a arquitetura da planta, sendo responsável pelo bom florescimento e consequentemente produção de frutos com qualidade e produtividade (Cavalcante *et al.*, 2018).

Os níveis de substâncias de reserva presentes no ramo da mangueira, como carboidratos e amido, são vitais para um bom amadurecimento dos ramos. Teores adequados desses componentes na folha da mangueira estão envolvidos diretamente na maturação dos ramos e posteriormente na intensidade e uniformidade do florescimento (Oliveira *et al.*, 2018). Mas as análises para determinação de carboidratos e amido são onerosas, destrutivas e demanda muito tempo para processá-la, como por exemplo o método de Dubois *et al.* (1956), na qual exigem o uso de reagentes caros e, além disso, alguns apresentam seu uso restrito, como o ácido sulfúrico.

Uma tecnologia que vem ganhando notória divulgação é o uso de

Espectroscopia Vis-NIR, uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada para descrever inúmeros atributos de uma planta como por exemplo: Determinação de carboidrato solúvel, amido e sacarose (Souza, 2022; Frey *et al.*, 2020; Nkajima *et al.*, 2019; Das *et al.*, 2018; De Bei *et al.*, 2017), pigmentos fotossintéticos e teor de clorofila (Oliveira *et al.*, 2021; Yendrek *et al.*, 2017), teor de matéria orgânica no solo (González-Aguiar *et al.*, 2020) e também análise qualidade de diversos produtos, como por exemplo, análise de vinho (Barreto, 2020; Genisheva *et al.*, 2018) maturação e qualidade de frutos (Souza *et al.*, 2022).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi determinar teores de amido e carboidrato com o uso da espectroscopia Vis-NIR em folha de mangueira “Palmer” submetidas às fontes de potássio no período vegetativo.

MATERIAL E MÉTODOS

Para uma melhor organização do experimento, este foi dividido em quatro etapas principais, que consistiram em: (1) amostragem foliares; (2) análises espectrais; (3) determinação em laboratório de carboidrato e amido; (4) quimiometria - modelos de regressão e classificação.

Seguindo a sequência, após a etapa 1, amostragem, as folhas da mangueira foram submetidas às análises espectrais para aquisição dos espectros de absorbância, e logo em seguida, às análises de referência, que são as análises convencionais de determinação dos compostos bioquímicos de carboidrato e amido foliar; os dados obtidos através de procedimento espectrais passaram por uma série de pré-tratamentos, cujo objetivo foi a remoção de informações irrelevantes, que não contribuem ou diminuem o desempenho dos

modelos e após o pré-tratamento dos dados, métodos de regressão foram aplicados, para o desenvolvimento dos modelos de predição.

(1) Amostragem das folhas

O trabalho foi desenvolvido na fazenda experimental da Universidade do Vale do São Francisco – UNIVASF, que se localiza no Vale do São Francisco, especificamente no Submédio, na cidade de Petrolina-PE. Região que apresenta característica climática semiárida quente com baixa ocorrência de precipitações (Souza *et al.*, 2020).

Mangueiras cv. 'Palmer' no estágio de desenvolvimento vegetativo foram utilizadas para a coleta de suas folhas na altura mediana da copa da planta, na região do último fluxo vegetativo maduro. As coletas foram realizadas após a poda de formação, sendo realizadas 4 podas de formação, o período entre uma poda e outra durou cerca de 3 a 5 meses. A cada coleta obteve-se um total de 28 amostras, que foram retiradas de plantas previamente tratadas com diferentes fontes de potássio (K): 7 plantas pulverizada com (cloreto de potássio (KCl)); 7 plantas com sulfato de potássio (K_2SO_4) e mais 7 com o fertilizante comercial (SpeedFol® manga indução) todos pulverizados com 2,5% de K, conforme o teor desse nutriente presente em cada fertilizante e mais 7 plantas que compôs a testemunha, correspondendo a um total de 112 amostras foliares coletadas nas diferentes datas de poda.

Como forma de preservar a integridade das amostras, no momento da coleta, ainda no campo, essas foram feitas em sacos de plásticos identificadas, colocadas em caixa com gelo, onde logo em seguida foi transportada para o laboratório e congeladas em freezer a 20 °C. Para a leitura em equipamentos espectrais essas mesmas

amostras foram descongeladas até atingirem a temperatura ambiente.

Cada amostra correspondeu a um conjunto total de 7 folhas com parâmetros iguais (tamanho, forma e cor), o qual foi feita a leitura espectral e feita uma média, determinando assim o valor de uma amostra.

(2) Análises espectrais

O equipamento utilizado foi o sistema de espectro de refletância composto pelos seguintes componentes: espectrômetro *FieldSpec3 (Analytical Spectral Devices, Boulder, Colorado, USA)* que opera na faixa de comprimento de onda de 350 a 2500 nm, com resolução de 3 a 10 nm e tempo por varredura de 100 ms, equipado com *probe plant*; e computador com o *software RS3 (Analytical Spectral Devices, Boulder, Colorado, USA)*. A leitura espectral ocorreu no limpo foliar, sendo o sistema fígado para aquecimento 30 minutos antes das aquisições dos espectros.

Cada um dos espectros é composto por cerca 30 varreduras que são executadas pelo equipamento. A *probe plant* possui uma referência branca, com a qual as operações de calibração são implementadas antes da aquisição dos dados. Os valores de refletância foram transformados em medições de absorvância ($\log(1/R)$), onde R significa refletância, utilizando o *software ViewSpec Pro (Analytical Spectral Devices, Boulder, Colorado, USA)*.

(3) Determinação em laboratório de carboidrato e amido

Feitas as medições de refletância, foi determinado as análises bioquímicas de referência para determinação dos teores de carboidratos solúveis totais ($mmol\ g^{-1}$ de MF) e amido ($\mu g\ g^{-1}$ de MF) que foram extraídas das amostras foliares.

Para determinação do teor de carboidrato solúveis totais foi utilizado a metodologia de Dubois *et al.* (1956). Consistiu na extração de 1 g de material foliar fresco, homogeneizado em 4 ml de solução tampão fosfato de potássio monobásico, 0,1 M e pH 7,0. Após centrifugação e banho-maria, foram colocados em tubos de ensaio 10 µl do sobrenadante (após teste de diluição), 490 µl do tampão fosfato monobásico, 500 µl de fenol e 2,5 ml de ácido sulfúrico, seguido de repouso e posteriormente agitação, e depois novamente deixados em uma bandeja contendo água à temperatura ambiente (25°C) por 10 minutos. Sendo por fim, realizadas as leituras em um espectrofotômetro a 490 nm.

O teor de amido foi determinado segundo Neves e Moraes (2005). Para a extração, utilizou-se 0,05 g de material foliar fresco, homogeneizado em 4 ml de H₂SO₄ (ácido sulfúrico). Foram tomadas alíquotas de 0,5 ml de extrato: a cada alíquota foi adicionado 0,95 ml de água e 3 ml de antrona. Após o preparo das amostras, foram realizadas as leituras em um espectrofotômetro a 620 nm.

(4) Quimiometria - modelos de regressão e classificação

Após os dados espectrais serem gerados, estes foram submetidos ao pré-processamento filtro de média móvel (Moving Average, MA) e correção de sinal ortogonal (Orthogonal Signal Correction, OSC).

A partir das matrizes pré-tratadas foram desenvolvidos os modelos de Regressão pelo método das componentes principais (PCR) e regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLSR). Para isso, os dados brutos ou pré-tratados foram utilizados como variáveis de entrada

independentes (X) e os atributos de interesse (amido, carboidrato) como variáveis de entrada dependentes (Y). Foi aplicada a validação cruzada em todas as amostras dos conjuntos de dados e o número ótimo de fatores foi definido através do menor valor obtido do erro quadrático médio da raiz da validação cruzada (RMSECV). O algoritmo utilizado para a construção dos modelos foi NIPALS (Geladi e Kowalski, 1986), com 100 interações.

Após processamento, foram selecionados os melhores modelos para cada atributo bioquímico foliar, em suas respectivas faixas espectrais. Posteriormente, foi feita a seleção de variáveis através de uma PCA e exclusão das variáveis com menor influência e não significativas (p-valor > 0,05) para os modelos através do método Jack-Knife (Martens, 2000). Foram selecionados os comprimentos de ondas associados aos picos de absorvâncias em todas as componentes principais selecionadas, seguido da remoção das variáveis com menores coeficientes de regressão. O modelo foi recalculado a cada variável removida, de modo que, o objetivo foi encontrar modelos com os melhores parâmetros de desempenho e menor número de variáveis e que todas sejam significativas para a construção dos modelos. Os comprimentos de onda selecionados a partir dos picos de absorvâncias e aquelas submetidos à ANOVA e teste de significância a 5%.

O desempenho dos modelos foi avaliado a partir da comparação dos parâmetros estatísticos, a saber: coeficiente de determinação (R²); erro quadrático médio de calibração (RMSEC); erro padrão de calibração (SEC); erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV); erro padrão de validação cruzada (SECV). Estes parâmetros são definidos pelas equações de (1) a (5):

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (2)$$

$$\text{SEC} = \sqrt{\frac{n * \text{RMSEC}^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i^*)^2}{n}} \quad (4)$$

$$\text{SECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i - \text{bias})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$R^2(\text{Pearson}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}) * (\hat{y}_i^* - \bar{y})}{(n-1) * \sigma_r * \sigma_p} \quad (1)$$

Onde \hat{y}_i^* é o valor previsto pelo modelo de calibração; \hat{y}_i^* é o valor previsto pelo modelo na etapa de validação cruzada; y_i é o valor de referência; \bar{y} é a média dos valores de predição; n é o número de amostras na calibração ou validação; m é o número de amostras previstas; σ_r é o desvio-padrão dos valores de referência; σ_p é o desvio-padrão dos valores de predição.

Os melhores modelos são aqueles que apresentam os maiores valores de coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}), seguido dos menores valores de erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV).

Logo em seguida foi utilizado a análise de componentes principais (PCA) para explorar o possível agrupamento de amostras e fornecer informações sobre estrutura latente da matriz espectral. A matriz de dados foi composta das folhas da mangueira “Palmer” nas diferentes datas de coletas levando em consideração os diferentes fertilizantes potássicos utilizados no experimento.

Identificados os agrupamentos entre as diferentes coletas foliares utilizando o PCA, modelo discriminante supervisionado foi utilizado para classificar as folhas da mangueira de acordo com os diferentes

fertilizantes aplicados, utilizando a análise discriminante linear (LDA).

Um conjunto de treinamento e teste de amostras compostas por espectros de folhas aonde foram aplicadas previamente três fertilizantes potássico (cloreto de potássico, sulfato de potássio e Speed folll) mais uma testemunha, classificadas segundo Coombe (1995), foram utilizados para a confecção dos modelos matemáticos. A classificação foi realizada para cada folha amostra. A matriz de dados foi constituída por valores de absorvância, sendo esta variável independente, e por classe definida, como variável dependente.

O método LDA foi utilizado com diferentes técnicas para o cálculo das distâncias lineares entre amostras, e suas consequentes similaridade. Sendo utilizado o espectro adquirido a (350 a 2500 nm).

O desempenho do modelo de classificação supervisionados usando matriz de confusão. Os valores de precisão (Prec), sensibilidade (Sen), seletividade (Sel) e taxa de falsos positivos (TFP) foram obtidos a partir das matrizes de confusão de cada modelo, conforme equação de 6 a 9:

$$\text{Prec} = \frac{VP + VN}{VP + FN + FP + VN} * 100 \quad (6)$$

$$\text{Sel} = \frac{VN}{FP + VN} * 100 \quad (7)$$

$$\text{Sen} = \frac{VP}{VP + FN} * 100 \quad (8)$$

$$\text{TFP} = \frac{FP}{FP + VN} * 100 \quad (9)$$

Em que VP, VN, FP e FN são os valores positivos, verdadeiro negativo, falso positivo e falso negativo, respectivamente. As VP, VN, FP e FN são os valores positivos, verdadeiro negativo, falso positivo e falso negativo, respectivamente. As medidas gerais de desempenho, ou seja,

precisão, sensibilidade, seletividade e taxa de falso positivo, foram calculadas com base nas medidas de desempenho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro: análise exploratória

Na figura 1, observa-se o espectro médio bruto de absorbância das folhas da mangueira “Palmer” para os diferentes

fertilizantes potássicos aplicados. Esses espectros apresentaram quatro principais pontos de absorção nas regiões, sendo eles uma faixa estável de absorção em torno de 460 nm, além dos picos próximos dos comprimentos de 670, 1450 e 1930 nm, como mostram os espectros médios dos dados. Verifica-se que ambos os fertilizantes potássicos obtiveram o mesmo comportamento com pontos de absorção muito próximos.

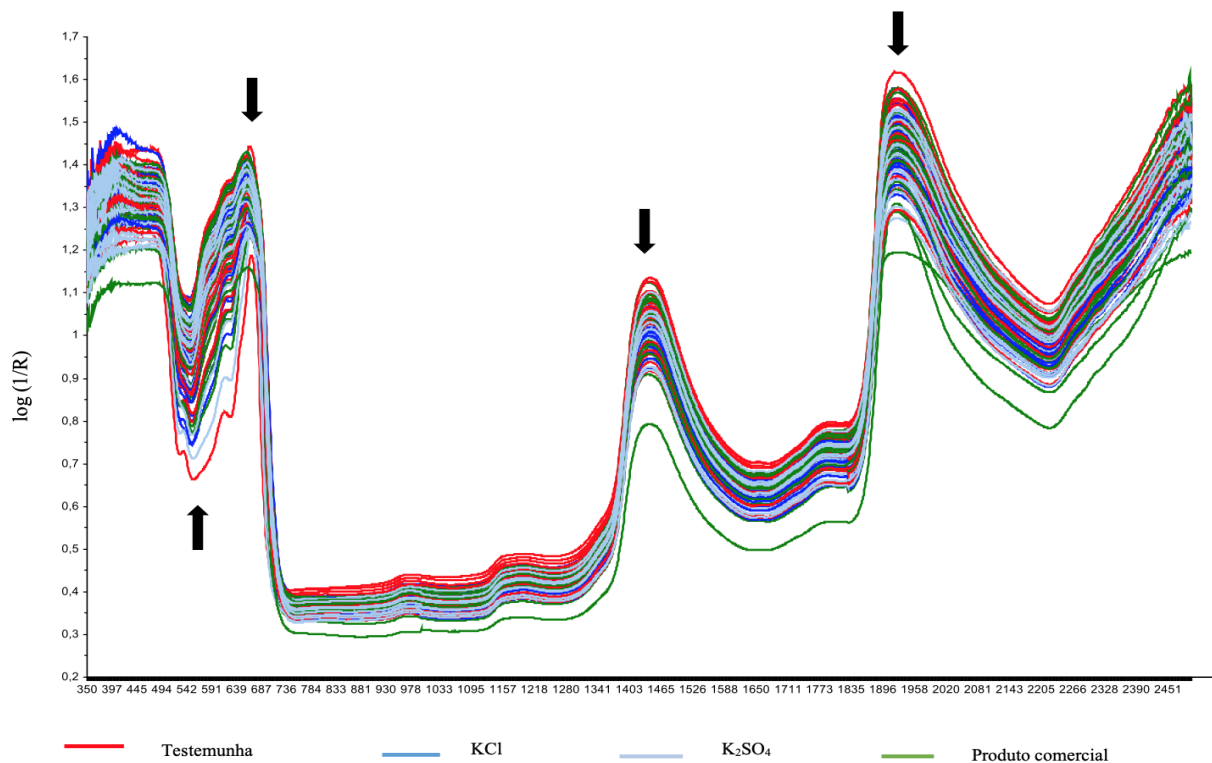


Figura 1. Curvas espectrais de folhas de mangueira cv. Palmer submetidas a diferentes fontes de potássio.

Como observado na figura 1, os picos iniciais se encontram em torno de 460 a 670 nm, e isso pode estar associada a presença de clorofila nas folhas. Sendo que, a clorofila “a” apresenta absorção entre 450 e 680 nm, a clorofila “b” em 475 e 675 nm (Gould *et al.*, 2018). Um exemplo foi o trabalho proposto por Novo, 2010, na qual foi observado que em uma folha verde sadia, há uma alta absorbância de luz no comprimento de 460 e 670 nm na região do visível devido às clorofilas. E os comprimentos de onda de

1450 e 1930 nm é devido o conteúdo de água na folha. Sendo que, para De Bei *et al.* (2017) esses comprimentos de onda podem estar relacionados aos teores de açúcares e amido na folha.

A estrutura interna, composição e morfologia de uma folha influencia no comportamento espectral e apresenta diferença se forem de grupos geneticamente diferente (Ponzoni, 2002). E esse comportamento é semelhante ou parecido entre todas as folhas de plantas

no espectro Vis-NIR (350-2500 nm) e exerce influência principal da incidência da luz com a clorofila e ligações moleculares de N-H, O-H, C-H (Curran, 1989).

Modelos de regressão PCR e PLSR

Foram desenvolvidos modelos PCR e PLSR para o conjunto de dados com folhas de

mangueira para os atributos carboidrato e amido. A tabela 1 apresenta os melhores resultados para cada modelo analisado nas diferentes datas de coleta. Para a variável amido, tanto para o PCR quanto para o PLSR, o melhor modelo de predição foi da coleta 1, que apresentaram R^2_{cv} de 0,58 e RMSECV de 0,03 iguais.

Tabela 1. Desempenho dos modelos PCR e PLSR para os atributos amido e carboidrato em folhas de mangueira cv. Palmer e diferentes coletas foliares.

Modelo	Coleta	Fatores	R^2_{cal}	RMSEC	SEC	R^2_{cv}	RMSECV	SECV
amido								
PCR	1	1	0,59	0,03	0,03	0,58	0,03	0,03
PCR	2	1	0,15	0,07	0,07	0,10	0,07	0,07
PCR	3	2	0,39	0,03	0,03	0,34	0,04	0,04
PCR	4	3	0,33	0,04	0,04	0,18	0,05	0,05
PLSR	1	1	0,59	0,03	0,03	0,58	0,03	0,03
PLSR	2	1	0,15	0,07	0,07	0,10	0,07	0,07
PLSR	3	3	0,81	0,02	0,02	0,38	0,03	0,04
PLSR	4	1	0,15	0,05	0,05	0,07	0,05	0,05
carboidrato								
PCR	1	3	0,42	15,14	15,42	0,32	16,92	17,23
PCR	2	2	0,30	12,06	12,28	0,21	13,25	13,49
PCR	3	1	0,13	31,03	31,60	0,01	34,31	34,93
PCR	4	0	--	--	--	--	--	--
PLSR	1	2	0,56	13,15	13,39	0,28	17,48	17,80
PLSR	2	1	0,23	12,66	12,90	0,18	13,52	13,77
PLSR	3	1	0,13	30,96	31,53	0,02	34,19	34,81
PLSR	4	0	--	--	--	--	--	--

Legenda: PLSR – Partial Least Squares Regression; PCR – Multiple Linear Regression; R^2_{cal} – coeficiente de determinação da calibração; RMSEC – erro quadrático médio de calibração; SEC – erro padrão de calibração; R^2_{cv} – coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSECV – erro quadrático médio de validação cruzada; SEWCV – erro padrão de validação cruzada.

Em relação a variável carboidrato, o melhor modelo PCR foi da coleta 1, mas apresentando R^2_{cv} de 0,32 muito abaixo

do amido e RMSECV de 16,9 bastante elevada. E para o modelo PLSR apresentou R^2_{cv} de 0,28 e RMSECV de

17,48 para a coleta1, onde foi possível observar que as diferentes condições de coletas das variáveis amido e carboidrato, exerce influência na confecção dos modelos dos conjuntos de dados (Tabela 1).

O que determina os melhores modelos são aqueles que apresentam os maiores valores de coeficiente de determinação de validação cruzada (R^2_{cv}) seguido de valores baixos de erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV). E no presente estudo, em relação ao amido e carboidrato, o desempenho do modelo desenvolvido foi baixo, semelhante ao trabalho de Souza, (2022), que para a variável carboidrato solúvel obteve R^2_{CV} de 0,39, sendo encontrado no presente experimento R^2_{cv} de 0,32. Diferentes de outros estudos, como de De Bei *et al.* (2017) e de Lohr *et al.* (2017), que obtiveram respectivamente R^2_{cv} de 0,86 e 0,83 valores bem melhores. Coeficiente de determinação superior a 0,9 são considerados excelentes, pois explica

melhor que a variabilidade dos dados de saída ser explicada pela variabilidade das variáveis de entrada (Schober *et al.*, 2018).

Entretanto, apesar dos autores já citados apresentarem melhores desempenhos em razão de obterem melhores modelos com R^2_{cv} elevado, os mesmos utilizaram pré-tratamento utilizando SNV (Standar Normal Variate Transformation) (Barnes; Dhanoa; Lister, 1989) que proporciona modelos inferiores aos utilizado neste experimento, que foram pré-tratados com OSC. Além disso, foi utilizado um maior número de amostras (578 amostras) que no presente estudo (112 amostras), sendo que, o mesmo ocorreu como o trabalho de Souza, (2022) que obteve resultado parecido com o estudo em questão.

Na tabela 2, observa-se o desempenho dos modelos PCR e PLSR com todas as coletas juntas com espectro completo (350-2500 nm) e com seleção de comprimento de onda, após a aplicações de técnicas de pré-tratamento.

Tabela 2. Desempenho dos modelos PCR e PLSR para os atributos amido e carboidrato em folhas de mangueira cv. Palmer com espectro completo e seleção de variáveis.

Modelo	Coleta	Fatores	R^2_{cal}	RMSEC	SEC	R^2_{cv}	RMSECV	SECV
amido								
PCR	completo	2	0,35	0,05	0,05	0,33	0,05	0,05
PLSR	completo	15	0,96	0,01	0,01	0,47	0,04	0,04
PCR	seleção	1	0,32	0,05	0,05	0,31	0,05	0,05
PLSR	seleção	6	0,68	0,03	0,03	0,49	0,04	0,04
carboidrato								
PCR	completo	1	0,56	26,49	26,61	0,56	26,95	27,07
PLSR	completo	2	0,72	21,23	21,33	0,58	26,19	26,31
PCR	seleção	1	0,56	26,49	26,61	0,56	26,95	27,07
PLSR	seleção	3	0,71	21,36	21,46	0,67	23,20	23,30

Legenda: PLSR – *Partial Least Squares Regression*; PCR – *Multiple Linear Regression*; R^2_{cal} – coeficiente de determinação da calibração; RMSEC – erro quadrático médio de calibração; SEC – erro padrão de calibração; R^2_{cv} – coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSECV – erro quadrático médio de validação cruzada; SECV – erro padrão de validação cruzada.

Para o conjunto de dados da variável “amido” o melhor modelo encontrado foi o PLSR-seleção, com R^2_{cv} de 0,49 e RMSECV de 0,04. Já para a variável “carboidrato”, houve um comportamento melhor, com R^2_{cv} de 0,67 e RMSECV de 23,20 também para o modelo PLSR de seleção.

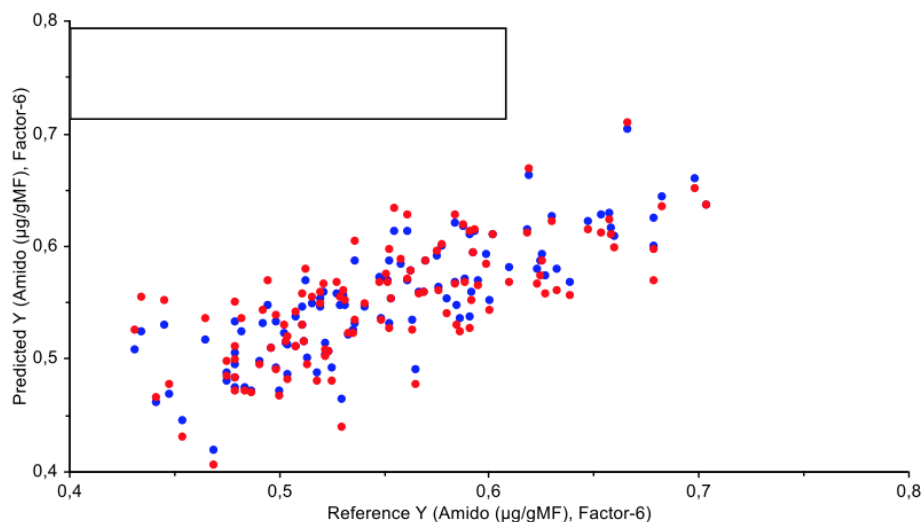
Nota-se que os melhores modelos reconstruídos com seus respectivos pré-tratamentos matemáticos foram aqueles obtidos com espectro de seleção de variável (Tabela 2). Diferente do encontrado por Frey *et al.* (2020), que obteve R^2_{cv} de 0,56 em modelos PLSR com todos os comprimentos de onda, ou seja, modelos completos, e R^2_{cv} de 0,18 com seleção de variáveis. Segundo Wu *et al.*, 2010 determinados comprimentos de ondas têm pouca ou nenhuma contribuição sobre os modelos desenvolvidos. Entretanto, observa-se que no presente experimento, a seleção de determinado comprimento de onda contribuiu para aquisição de melhores modelos matemáticos. Sendo que, os modelos de variáveis selecionadas, em

comparação com os modelos com variável completo, apresentam entradas reduzidas, o que minimiza o tempo de calibração dos modelos (Cao *et al.*, 2010).

Ademais a seleção de variáveis é uma excelente ferramenta para melhorar o desempenho do modelo, aumentar a precisão das variáveis selecionadas e aumentar a compreensão e interpretação dos modelos obtidos (Yun *et al.*, 2019).

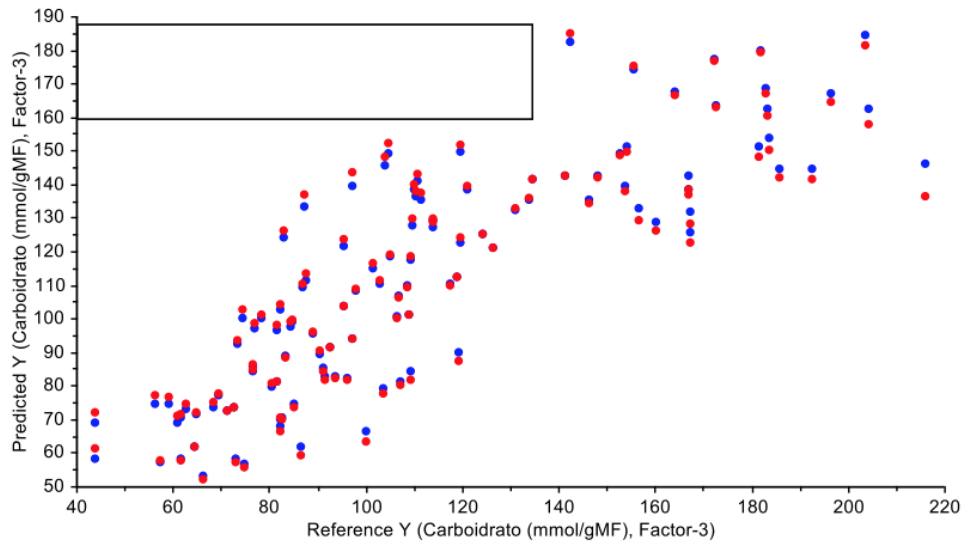
Pode-se notar também a superioridade do modelo PLSR em relação ao PCR, sendo que, o PLSR é o método recomendado para medições de amostras multivariadas, devido a sua capacidade de trabalhar com um grande número de amostras em problema de colinearidade (Genisheva *et al.*, 2018; Paz-Kagan *et al.*, 2020).

Em seguida, segue abaixo na figura 2, os gráficos de dispersão e validação cruzada dos modelos PLSR que foram confeccionados com as assinaturas espectrais.



(a)

Figura 2. Gráficos de dispersão dos valores preditos e referência dos atributos amido (a) e carboidrato (b) para folhas de mangueira cv. Palmer submetidas a diferentes fontes de potássio.



(b)

Continuação Figura 2. Gráficos de dispersão dos valores preditos e referência dos atributos amido (a) e carboidrato (b) para folhas de manga cv. Palmer submetidas a diferentes fontes de potássio.

Pode-se notar que os modelos PLSR construídos com as assinaturas espectrais apresentaram baixa correlação tanto para a variável amido ($R^2=0,68$), quanto para o carboidrato ($R^2=0,71$). Contudo essa inferioridade não compromete a atividade de previsão dos atributos de qualidade (Costa *et al.*, 2019).

Os melhores modelos preditivos são obtidos a partir das assinaturas espectrais das bandas espectrais analisadas, com isso é possível

determinar os teores de carboidrato e amidos sem que seja necessária a realização de novas análises em laboratório considerando a precisão de cada modelo.

Método supervisionado de classificação (LDA)

Para poder discriminar as diferentes fontes de potássio utilizadas no experimento com o uso de espectroscopia VIS-NIR para as diferentes coletas, foi utilizado o método de classificação supervisionado como mostrada na tabela 3.

Tabela 3. Desempenho dos modelos LDA para as diferentes fontes de potássio em folhas de manga cv. Palmer em diferentes coletas foliares.

Coleta	Exatidão	Sensibilidade	Seletividade	TFP
1	64,28%	64,28%	83,19%	16,80%
2	50,00%	50,00%	76,81%	23,18%
3	60,71%	60,71%	73,47%	26,52%
4	60,71%	60,71%	77,76%	22,23%

Nota-se que, o modelo classificatório utilizado não foi capaz de prever com uma exatidão elevada as diferentes fontes de potássio nas diferentes datas de coleta, sendo que, para a coleta 1 o LDA com distância calculada pelo método linear apresentou maiores taxas de acerto de que as demais coletas, com exatidão de 64,284% (Tabela 3).

CONCLUSÕES

A espectroscopia Vis-NIR apresentou valores baixos para a avaliação não destrutivas de folhas de mangueira “Palmer” utilizando PCR e PLSR para predição de carboidrato e amido com R^2 de 0,58 menor que os modelos considerados excelentes ($R^2 > 0,90$).

O desenvolvimento de modelos de classificação não possibilitou a discriminação das diferentes fontes de potássio em folhas de mangueira “Palmer” com precisão de 64,2%.

Conflito de interesses

Os autores declaram que este é um trabalho original e não houve qualquer conflito de interesses na preparação e publicação do manuscrito.

REFERENCIAS

- Barnes, R. J., dhanoa, M. S., Lister, S. J. 1989.** Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl Spectrosc* 43(5): 772–777. <http://doi/10.1366/0003702894202201>
- Barreto, N. S. 2020.** Aplicação da técnica de espectroscopia do visível e infravermelho próximo (Vis/NIR) no controle físico-químico da qualidade de vinhos produzidos no Submédio do Vale do São Francisco. Dissertação Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe- UFSE, São Cristóvão.
- Cao, F., Wu, D., He, Y. 2010.** Soluble solids content and Ph prediction and varieties discrimination of grapes based on visible-near infrared spectroscopy. *Comput. Electron. Agric.* 71(6): 15-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2009.05.011>
- Cavalcante, Í. H. L., Santos, G. N. F. Dos., Silva, M. A. Da., Martins, R. S., Lima, A. M. N., Modesto, P. I. R., Alcobia, A. M., SILVA, T. R. S., Araujo, E. A., R. A., Beckmann-Cavalcante, M. A. 2018.** New approach to induce mango shoot maturation in Brazilian semi-arid environment. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 91: 281-286. <https://doi.org/10.5073/JABFQ.2018.091.036>
- Coombe, B. G. 1995.** Adoption of a system for identifying grapevine growth stages. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1(2): 100-110. <https://doi/10.1111/j.1755-0238.1995.tb00086.x>
- Costa, D. S., Mesa, N. F. O., Freire, M. S.; Ramos, R. P.; Medeiros, B. J. T. 2019.** Development of predictive models for quality and maturation stage attributes of wine grapes using vis-nir reflectance spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 150: 166-178. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.12.010>
- Curran, P. J. 1989.** Remote sensing of foliar chemistry. *Remote Sensing of Environment*, 30(3): 271–278. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(89\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0034-4257(89)90069-2)
- Das, B., Sahoo R. N., Pargal S., Krishna G., Verma R., Chinnusamy V., Sehgal V. K., Gupta V. K., Traço S. K., Swain P. 2018.** Quantitative monitoring of sucrose, reducing sugar and total sugar dynamics for phenotyping of water-deficit stress tolerance in rice through spectroscopy and chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 192(5): 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.076>

- De Bei, R., Fuentes, S., Sullivan, W., Edwards, E. J., Cozzolino, D. 2017.** Rapid measurement of total non-structural carbohydrate concentration in grapevine trunk and leaf tissues using near infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 136(15):176–183. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2017.03.007>
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., Smith, F. 1956.** Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28(3): 350-356. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac60111a017>
- Frey, L. A., Baumann, P., Aasen, H., Studer, B., Kolliker, R. 2020.** A Non-destructive Method to Quantify Leaf Starch Content in Red Clover. *Frontiers in Plant Science*, 11. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.56994>
- Geladi, P., Kowalski, B. R. 1986.** Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal. Chimica Acta*, 185:1-17, 1986.
- Genisheva, Z., Quintelas, C., Mesquita, D. P., Ferreira, E. C., Oliveira, J. M., Amaral, A. L. 2018.** New PLS analysis approach to wine volatile compounds characterization by near infrared spectroscopy (NIR). *Food Chemistry*, 246: 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.015>
- González-Aguilar, D., Colás-Sánchez, A., Rodríguez-López, O., Álvarez-Vázquez, D. L., Gattorno-Muñoz, S., Chacón-Iznaga, Ahmed. 2020.** Estimación De La Materia Orgánica En Suelo Pardo Mullido Medianamente Lavado Mediante Espectroscopia Vis-NIR. *Centro Agrícola*, 23-32. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0253-57852020000300023&lng=es&nrm=iso
- Gould, K., Jay-Allemand, C., Logan, B. A., Baissac, Y., Bidel, L. P. R. 2018.** When are foliar anthocyanins useful to plants? Re-evaluation of the photoprotection hypothesis using *Arabidopsis thaliana* mutants that differ in anthocyanin accumulation. *Environmental and Experimental Botany*, 154(1): 11-22. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2018.02.006>
- Lohr, D., Tillmann, P., Druge, U., Zerche, S., Rath, T., Meinken, E. 2017.** Non-destructive determination of carbohydrate reserves in leaves of ornamental cuttings by near-infrared spectroscopy (NIRS) as a key indicator for quality assessments. *Biosystems Engineering*, 158:51–63. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.03.005>
- Martens, H., Martens, M. 2000.** Modified Jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR). *Food Quality and Preference*, 11(1): 5–16. [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(99\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(99)00039-7)
- Nakajima, S., Shiraga, K., Suzuki, T., Kondo, N., Ogawa, Y. 2019.** Quantification of starch content in germinating mung bean seedlings by terahertz spectroscopy. *Food Chemistry*, 294(1): 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.065>
- Neves, L., Moraes, D. M. 2005.** Vigour And A-Amylase Analisis In Seeds Of Rice Cultivars Submitted To Several Treatments With Acetic Acid. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, 4(1): 35–43.
- Novo, E. M. L. M. 2010.** Sensoriamento remoto: princípios e aplicações. 3a edição ed. São Paulo: Blucher.
- Oliveira, G. P., Siqueira, S. L., Cecon, P. R., Salomão, L. C. C. 2018.** Teores de carboidratos em mangueira “Ubá” submetida a diferentes doses de paclobutrazol. *Revista de Ciências Agrárias*, 41(3): 749–756. <https://doi.org/10.19084/RCA18016>

- Oliveira, M. B., Figueiredo, M. G. F., Pereira, M. C. T., Mouco, M. A. Do C., Ribeiro, I. M., Simões, M. O. M. 2019.** Structural and cytological aspects of mango floral induction using paclobutrazol. *Scientia Horticulturae*, 262(27): 109057. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109057>
- Oliveira, N., Tinini, R., Costa, D. S., Ramos, R., Wetterich, C., Teruel, B. 2021.** Predictive models of chlorophyll content in sugarcane seedlings using spectral images. *Engenharia Agrícola*, 41(4):475–484. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v41n4p475-484/2021>
- Paz-Kagan, T., Shmilovitch, Z., Yermiyahu, U., Rapaport, T., Sperling, O. 2020.** Assessing the nitrogen status of almond trees by visible-to-shortwave infrared reflectance spectroscopy of carbohydrates. *Computers and Electronics in Agriculture*, 178:105755. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2020.105755>
- Souza, A. C. F., Lima, J. R. F. 2023.** Comportamento dos preços de manga Palmer ao produtor do Vale do Submédio São Francisco. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, 61(1): 1-20. <https://doi.org/10.1590/1806-9479.2021.250161>
- Souza, de A. P., Ferreira, I. J. S., Costa, D. dos S. 2022.** Determination of quality attributes and ripening stage using Vis-NIR spectroscopy in intact seriguela and umbu fruits. *Revista Engenharia na Agricultura*, 30: 127-141. <https://doi.org/10.13083/re-veng.v30-0i1.12929>
- Souza, I. C. O., Maia, G. A. M., Almeida, N. M. Abreu Neto, J. C., Freire, G. S. S. 2020.** Sedimentary dynamic and composition of a tidal channel in a tropical hot semi-arid environment, NE Brasil. *Anuário do Instituto de Geociência – UFRJ*, 43: 144-155. https://doi.org/10.11137/2020_4_144_155