

Espectroscopia UV e calibração multivariada multiproduto na determinação da acidez total em néctar de frutas

Dayane Aparecida dos Santos, Karen Priscila de Lima, Paulo Henrique Março, Patrícia Valderrama

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, P.O. Box. 271, 87301-899, Campo Mourão-PR, Brazil

*patriciav@utfpr.edu.br

Resumo: A determinação da acidez total empregando espectroscopia UV e calibração multivariada multiproduto é apresentada como uma alternativa ao método convencional para determinar acidez total, a titulação potenciométrica. No modelo desenvolvido foram incluídos diferentes produtos (néctar de frutas de diferentes sabores e néctar de frutas *light*) e as amostras anômalas foram identificadas e excluídas. O método linear de mínimos quadrados parciais (PLS) foi empregado na construção do modelo. A exatidão, representada pelos valores da raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) e previsão (RMSEP) foram de 0,0641 e 0,0534 mg/100mL, respectivamente. A elipse de confiança confirma a exatidão alcançada ao nível de 99 % de confiança enquanto que, os resíduos apresentaram comportamento aleatório, indicando linearidade para o modelo desenvolvido. A metodologia proposta apresenta como vantagens rapidez, não emprega reagentes/solventes e não gera resíduos tóxicos, sendo uma alternativa ao método convencional baseado em potenciometria.

Palavras-chaves: espectroscopia UV, PLS, sucos industrializados, acidez, potenciometria

UV spectroscopy and multi-product multivariate calibration in the determination of the total acidity in industrialized juices: The determination of the total acid using UV spectroscopy and multi-product multivariate calibration is presented as an alternative to the conventional method through potentiometric titration. The model was developed including different products (fruit nectar of different flavors and light fruit nectar) where outliers samples were identified and excluded. Partial least squares (PLS) regression was used in order to build the model. Accuracy, represented by the values of the Root Mean Squared Errors of Calibration (RMSEC) and Prediction (RMSEP) were 0.0641 and 0.0534 mg/100 mL, respectively. The confidence ellipse confirms that accuracy was achieved at 99 % confidence, while residues showed random behavior, confirming linearity for the model developed. The proposed methodology shows advantages as fastness, does not requires sample preparation and does not generate toxic waste, being an alternative to the conventional method based on potentiometry.

Keywords: UV spectroscopy, PLS, industrialized juices, acidity, potentiometry

Recebido: 30 de Novembro de 2014; aceito: 18 de Fevereiro de 2015; publicado: 24 de Março de 2015.

DOI: 10.14685/rebrapa.v6i1.177

INTRODUÇÃO

O Brasil produz e comercializa sucos de frutas com teores de polpa, além de outros componentes, que resulta em diferentes produtos (CARNEIRO *et al.*, 2013). De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2003), bebidas de frutas prontas para beber podem ser classificadas com a denominação de suco ou

néctar. O suco deve conter um mínimo de 50% (m/m) de polpa de fruta, com excessão de frutas com acidez elevada ou sabor muito forte onde o conteúdo de polpa não deve ser inferior a 35% (m/m). Por outro lado, quando a quantidade mínima de polpa de fruta presente é de 30% (m/m) esta bebida é considerada um néctar (CARNEIRO *et al.*, 2013).

Néctar de fruta é, por definição, uma bebida não fermentada pronta para o consumo, obtida a partir da diluição em água potável da parte comestível da fruta, que pode ser adicionada ou não de açúcares e de ácidos (SANTANA *et al.*, 2012). A preferência por bebidas classificadas como néctar tende a crescer devido a sua praticidade e menor preço (MAMEDE *et al.*, 2013), ainda, além da grande variedade de sabores disponíveis comercialmente, verifica-se uma tendência na produção de néctar *light*, ou seja, uma bebida com baixo teor calórico. Entende-se como bebida de baixa caloria, aquela não alcoólica e hipocalórica, cujo conteúdo de açúcares, adicionado normalmente na bebida convencional, foi inteiramente substituído por edulcorantes naturais ou artificiais (GURAK *et al.*, 2008).

Um dos parâmetros determinados na avaliação da qualidade e do estado de conservação de bebidas é a acidez (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), definida pelo número de prótons tituláveis (SKOOG *et al.*, 2006) e, segundo a *Federation International des Producteurs de Jus de Fruits* (2005), determinada através de potenciometria.

Uma titulação potenciométrica envolve medidas do potencial de um eletrodo indicador adequado em função do volume do titulante. Nesse sentido, o eletrodo de vidro é o eletrodo indicador mais importante para os íons hidrogênio. A informação fornecida por uma titulação potenciométrica não é a mesma daquela obtida a partir de uma medida potenciométrica direta. Isso significa que a medida direta de soluções $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl) e ácido acético (CH_3COOH) deveria gerar duas concentrações de íons hidrogênio substancialmente diferentes porque HCl é considerado um ácido forte e se dissocia totalmente, enquanto que CH_3COOH , um ácido fraco, se dissocia apenas parcialmente.

Em contraste, a titulação potenciométrica de volumes iguais dos dois ácidos requer a mesma quantidade da base padrão porque ambos os solutos têm o mesmo número de prótons tituláveis (SKOOG *et al.*, 2006). As titulações potenciométricas fornecem dados que são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos, que

sofrem mudanças de coloração, e são particularmente úteis com soluções coloridas ou turvas. Entretanto, sofrem da desvantagem de demandar mais tempo que aquelas envolvendo indicadores (SKOOG *et al.*, 2006). Além disso, como nas titulações envolvendo indicadores, fazem uso de reagentes e geram resíduos que precisam ser descartados adequadamente.

Atualmente, existe uma certa tendência no desenvolvimento de metodologias que sejam mais rápidas, não necessitem de reagentes e não gerem resíduos tóxicos. Os dois últimos requisitos estão de acordo com os desafios da química do novo milênio e com os princípios da química verde (PRADO, 2003). Para tanto, a calibração multivariada aplicada a dados espectroscópicos é uma alternativa que pode substituir as titulações de oxidação-redução na determinação de açúcares redutores (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007a), a cromatografia líquida de alta eficiência na análise de fármacos (VALDERRAMA *et al.*, 2010) e a titulação de neutralização na determinação de acidez em vinhos (LEME *et al.*, 2014).

Nestes casos, modelos multivariados foram desenvolvidos para a determinação de um único produto. Entretanto, modelos contemplando mais de um produto em uma mesma regressão, calibração multiproduto, pode apresentar vantagens como modelos mais robustos, facilidade de atualização, além da praticidade (Berzaghi; Shenk; Westerhaus, 2000). Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a potencialidade do método PLS na construção de modelos de calibração multivariada multiproduto a partir de espectroscopia UV na determinação da acidez em néctar de frutas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Um total de 123 amostras de néctar de frutas dos sabores uva (9 amostras), uva branca (3 amostras), uva light (6 amostras), pêssego (9 amostras), pêssego light (6 amostras), pera (3 amostras), morango (3 amostras), maracujá (9 amostras), maracujá light (3 amostras), manga (9 amostras), manga light (6 amostras), maçã (12 amostras), limão (3 amostras), laranja (12

amostras), laranja light (3 amostras), goiaba (6 amostras), goiaba light (6 amostras), caju (6 amostras), caju light (3 amostras) e abacaxi (6 amostras) foram adquiridos no comércio de Campo Mourão – PR. Foram utilizados hidróxido de sódio (Synth) e ácido clorídrico (Synth).

Métodos

O teor de acidez total foi determinado, em triplicata, seguindo a metodologia proposta pela *Federation International des Producteurs de Jus de Fruit* (2005). Essa metodologia é baseada na titulação potenciométrica das amostras de suco/néctar utilizando-se NaOH. Para cada uma das amostras, um volume de 100 mL foi transferido para um béquer contendo um bastão magnético. O titulante, NaOH 0,1 mol L⁻¹, previamente padronizado com HCl 0,1 mol L⁻¹, foi adicionado sob agitação até atingir o pH 8,1. O teor de acidez foi determinado e os resultados foram expressos em gramas de ácido cítrico/100mL de amostra, de acordo com a equação 1:

$$Acidez \left(\frac{gramas}{100mL} \right) = \frac{6,4 V_{NaOH} C_{NaOH}}{V_{amostra}} \quad (1)$$

em que, V_{NaOH} consiste no volume em mL de NaOH utilizado na titulação, C_{NaOH} corresponde a concentração em mol L⁻¹ de NaOH e V_{amostra} é o volume em mL de néctar utilizado.

Para cada uma das amostras foi coletado um espectro na região do UV (200-400 nm, intervalo de 1 nm) através de um espectrofotômetro Ocean Optics, modelo USB-650-UV-VIS, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 mm.

PLS (*Partial Least Squares*)

Para a construção do modelo multivariado multiproduto, utilizou-se o software MATLAB R2007b com as ferramentas do PLS Toolbox 5.2 (Eigenvector Research Inc.).

O método PLS (do inglês, *Partial Least Squares*) (GELADI; KOWALSKI, 1986) se

baseia em um método de reconhecimento de padrões não supervisionado conhecido como Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) (WOLD, 1987). Ambos são métodos quimiométricos aplicáveis a dados de primeira ordem, ou seja, quando se tem um vetor de respostas instrumentais para cada amostra (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009), como, por exemplo, um espectro na região do UV. Na utilização desses métodos, os espectros UV são organizados no formato de uma matriz **X**, em que cada linha da matriz corresponde a um espectro e cada coluna corresponde à absorbância nos diferentes comprimentos de onda.

Considerando um caso geral para a determinação de mais de uma espécie de interesse, tem-se uma outra matriz, denominada **Y**, que contém as informações dessas propriedades. No PLS, as matrizes **X** e **Y** são decompostas em um produto de duas matrizes, uma matriz de *scores* (**T** e **U**) e uma matriz de *loadings* (**P** e **Q**), conforme equações (2) e (3) (OTTO, 1999).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad (2)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T \quad (3)$$

O conjunto de *scores* e *loadings* é denominado de Componentes Principais (PCs) que, no PLS sofre pequenas modificações para buscar a máxima covariância entre **X** e **Y**, assim, os PCs que são obrigatoriamente ortogonais, no PLS recebem a terminologia de Variáveis Latentes (VLs) por perderem sua ortogonalidade.

A decomposição das matrizes em *scores* e *loadings* é realizada por algoritmos, como por exemplo, o SIMPLS (JONG, 1993), e após a decomposição os coeficientes de regressão para o modelo são estimados por mínimos quadrados entre os *scores* e *loadings* de **X** e os *scores* de **Y** (OTTO, 1999). Nesse caso será obtido um vetor de coeficientes de regressão, ou seja, um coeficiente de regressão para cada comprimento de onda utilizado na matriz **X** (GELADI; KOWALSKI, 1986).

Na escolha adequada do número de variáveis latentes para composição do modelo, um procedimento de validação cruzada (*Cross Validation*) normalmente é empregado (BRERETON, 2000). Nesse trabalho, a validação cruzada foi realizada através de blocos contínuos de 9 amostras. Neste caso, as primeiras 9 amostras são deixadas de fora no processo de construção do modelo e a seguir essas amostras são previstas pelo modelo construído. O processo se repete até que todas as amostras tenham sido deixadas de fora e previstas.

O número de variáveis latentes pode ser então escolhido com base no valor da raiz quadrada da soma do quadrado dos erros de validação cruzada (RMSECV, *Root Mean Square Error of Cross Validation*), conforme a equação (4).

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

Em que, y_i é o valor de referência para a propriedade de interesse da amostra “i”, \hat{y}_i é o valor da propriedade de interesse da amostra “i” previsto pelo modelo e n é o número de amostras previstas no processo de validação cruzada.

Calibração multiproduto

A utilização de um modelo de calibração multivariada para cada tipo de produto apresenta desvantagens, como o número de etapas computacionais requeridas em cada previsão de um produto em análises de rotina; necessidade de desenvolvimento de um modelo de calibração específico para cada produto e cada nova amostra deve ser claramente identificada de modo a ter seus componentes previstos pelo modelo multivariado correto (BERZAGHI, SHENK, WESTERHAUS, 2000). Além disso, a manutenção dos modelos de calibração multivariada pode ser algo trabalhoso. Assim, é preciso pensar em alternativas que prolonguem o uso de um determinado modelo, economizando tempo em atualizações e facilitando sua implementação em análises rotineiras. Para contornar essas desvantagens, uma alternativa ainda pouco explorada consiste

na construção de modelos de calibração multivariada multiproduto (MICKLANDER *et al.*, 2006), cujos primeiros trabalhos reportados na literatura datam de 1992 (NAES; ISAKSSON, 1992) e 1994 (WANG; ISAKSSON; KOWALSKI, 1994) e foram desenvolvidos em conjuntos de dados com relativa homogeneidade, visando avaliar a performance de novos algoritmos.

A calibração multivariada multiproduto utiliza diferentes tipos de produtos em um único modelo de calibração multivariada. Este tipo de calibração é recente podendo apresentar como vantagens modelos mais robustos, facilidade de atualização, além da praticidade (Berzaghi; Shenk; Westerhaus, 2000).

Em 2000, Berzaghi e colaboradores (BERZAGHI; SHENK; WESTERHAUS, 2000) avaliaram um conjunto de dados não homogêneo na construção de um modelo multiproduto. O objetivo do trabalho desses autores era avaliar a performance de um método de regressão denominado de LOCAL. Em 2006 Micklander e colaboradores (MICKLANDER *et al.*, 2006) testaram cinco diferentes métodos de regressão (linear e não-linear) no desenvolvimento de modelos de calibração multivariada multiproduto. Os autores concluíram que os métodos de regressão não lineares apresentavam menores erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) que o método de mínimos quadrados parciais (PLS), normalmente empregados em calibração multivariada de dados que apresentam comportamento linear.

Atualmente, algumas indústrias ainda são um pouco reticentes na implementação de espectroscopia combinada com quimiometria em suas rotinas de controle de qualidade. Além das desvantagens já mencionadas, muitas indústrias adquirem os modelos de calibração multivariada previamente desenvolvidos utilizando amostras que não fazem parte de suas realidades industriais. Com isso, os resultados obtidos empregando esses modelos não são satisfatórios (SANTOS; MARÇO; VALDERRAMA, 2013). Isso porque, modelos PLS podem ser construídos na presença de interferentes, desde que esses interferentes estejam presentes na etapa de calibração –

Vantagem de primeira ordem (BRERETON, 2000).

Se com o PLS, que é um método linear e matematicamente menos complexo, todos esses problemas já são vivenciados, a utilização de métodos de regressão não lineares e matematicamente mais complexos pode comprometer ainda mais negativamente a implantação desses métodos em aplicações práticas.

Identificação de amostras anômalas (*outliers*)

Os *outliers* foram avaliados conforme a recomendação da norma E1655-05 (2005) da ASTM (*American Society for Testing and Materials*). *Outliers* são amostras anômalas que podem estar presentes nos conjuntos de calibração e validação e que, cuja presença no conjunto de calibração pode conduzir a modelos com baixa capacidade de previsão, ou seja, modelos que produzem altos valores de erro (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b).

Quando presentes no conjunto de validação, esse tipo de amostra podem influenciar os resultados, geralmente, indicando que o modelo não é adequado ou que a sua capacidade é inferior à que poderia ser apresentada na ausência deste tipo de amostra. Portanto, a identificação de *outliers* é uma etapa importante para a otimização dos conjuntos de calibração e validação, sendo que, a exclusão destes permite a construção de modelos mais eficientes e precisos e com melhor capacidade de previsão (MARTENS; NAES, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os espectros UV obtidos para as amostras de néctar de frutas dos diferentes sabores. Cada espectro representa um vetor que, ao serem colocados um abaixo do outro formam uma matriz denominada de matriz **X**. Para a construção do modelo, a matriz **X** foi separada em um conjunto de calibração contendo 94 amostras e um conjunto de validação externa contendo 29 amostras selecionadas através do algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969).

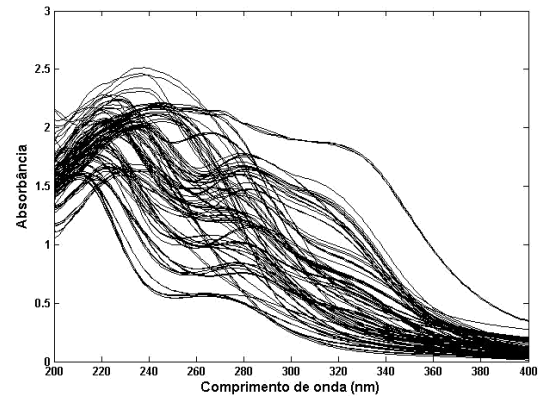


Figura 1- Espectros UV das amostras de néctar.

Para a construção dos modelos multivariados através do método PLS os espectros foram centrados na média, construídos com 9 variáveis latentes. O número de variáveis latentes foi determinado através dos resultados de RMSECV para as amostras de calibração, obtido por validação cruzada em blocos contínuos de 9 amostras.

A Tabela 1 apresenta o número de *outliers* removidos na etapa de otimização dos conjuntos de calibração e validação. Segundo a ASTM E1655-05 (2005), quando aplicações repetidas do teste para identificação de *outliers* continuam a identificar novas amostras como sendo anômalas, o teste pode ser “relaxado”. Nesses casos, um primeiro modelo é construído a partir do conjunto de calibração inicial.

O teste para identificação dos *outliers* é aplicado para as amostras de calibração, as amostras identificadas como anômalas são removidas do conjunto de calibração e um segundo modelo é construído. O teste é novamente aplicado, os *outliers* são novamente removidos da calibração e constrói-se um terceiro modelo. Nesta etapa, o teste é aplicado à validação e os *outliers* são removidos do conjunto de amostras de validação. Este modelo é, então, considerado como otimizado (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b).

Um dos parâmetros avaliados na exatidão dos modelos desenvolvidos foram os valores do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) e previsão (RMSEP) (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009), apresentados na Tabela

1. Os resultados de RMSEC e RMSEP indicam que o número de variáveis latentes utilizados em cada um dos modelos estão corretos, não havendo sobreajuste ou subajuste. Entretanto, os valores de RMSEP e RMSEC são parâmetros globais que incorporam tanto erros sistemáticos quanto aleatórios.

Table 1 – Resultados dos testes para identificação de *outliers* e parâmetros de exatidão.

Modelo	Nº de A*	RMSEC (mg/100m L)	RMSEP (mg/100 mL)	Nº de O**
Calibração 1	94	0,0922	0,1281	6
Calibração 2	88	0,0714	0,1478	7
Calibração 3	81	0,0641	0,1633	5
Validação 1	29	0,0641	0,1633	13
Validação 2	16	0,0641	0,0534	-

* A = amostras, ** O = outliers

Sendo assim, outros indicadores de exatidão são a regressão entre os valores de referência e os valores estimados pelo modelo (ajuste), através dos valores da inclinação (0,71), do intercepto (0,1) e coeficiente de correlação, incluindo a região da elipse de confiança (RIU; RIUS, 1996; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009) apresentada na Figura 2.

Para o ajuste o coeficiente de correlação foi 0,7119. Apesar de parecer um valor baixo, resultados de coeficiente de correlação dessa ordem já foram reportados antes na literatura quando o método de referência, na calibração multivariada, foi a titulação (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b; FERREIRA; PALLONE; POPPI, 2013).

Na Figura 2 está apresentada a região da elipse de confiança para o intercepto e a inclinação da regressão entre os valores de acidez total previstos pelo modelo PLS e os valores de acidez total determinados por titulação potenciométrica. Pode-se verificar que, a região da elipse de confiança contém o ponto ideal (1,0) para a inclinação e o intercepto,

respectivamente. Isto mostra que os valores de acidez total determinados por potenciometria e os valores de acidez total determinados pelo modelo PLS não apresentam diferença significativa com 99% de confiança.

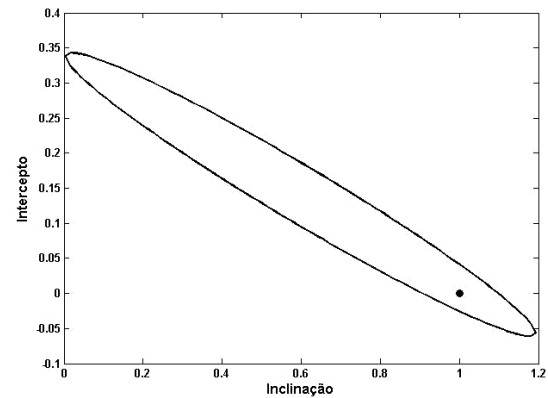


Figura 2- Região da elipse de confiança. (●) Ponto onde o intercepto é igual a zero e a inclinação igual a um.

A linearidade do modelo de calibração multivariada de primeira ordem foi avaliada através do gráfico dos resíduos da calibração e validação, mostrados na Figura 3. Qualitativamente, este tipo de gráfico pode indicar se os dados seguem ou não um comportamento linear, se a distribuição dos resíduos for aleatória (MARTENS; NAES, 1996; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

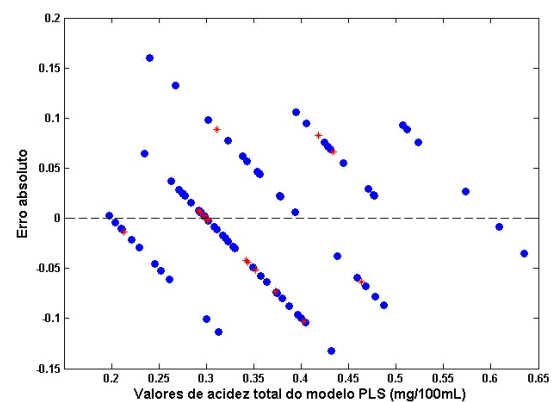


Figura 3- Resíduos do modelo PLS. (●) Amostras de calibração. (*) Amostras de validação.

Os resíduos apresentam um comportamento aleatório indicando que o modelo PLS construído para determinação de acidez total é descrito por um comportamento linear.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram a possibilidade de utilização de um mesmo modelo PLS na avaliação do teor de acidez total em diferentes produtos (néctar de diferentes sabores, néctar light) simultaneamente. Assim, a espectroscopia UV aliada ao método de calibração multivariada PLS permite a construção de modelos de calibração multiproduto. O método proposto é rápido, não emprega reagentes/solventes e não gera resíduos tóxicos, sendo uma alternativa ao método convencional baseado em titulação potenciométrica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

ASTM, **Annual Book of ASTM Standards**. Standards practices for infrared, multivariate, quantitative analysis, E1655-05. Pennsylvania-USA: West Conshohocken, 2005.

BERZAGHI, P.; SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. LOCAL prediction with nearinfrared multi-product databases. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 8, p. 1-9, 2000.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Instrução normativa n. 12 de 04 de setembro de 2003. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília-DF, seção 1, p. 2, 09 de set. 2003.

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v. 125, p. 2125-2154, 2000.

CARNEIRO, A.P.G.; ABREU, D.A.; SOARES, D.J.; COSTA, E.A.; SILVA, L.M.R.; BARBOSA, L.C.; SOUSA, P.H.M.;

FIGUEIREDO, R.W. Avaliação da rotulagem, caracterização química, físico-química e reológica de néctares de uva comercializados na cidade de Fortaleza-CE. **Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition**, v. 24, n. 2, p. 241-249, 2013.

FEDERATION INTERNATIONALE DES PRODUCTEURS DE JUS DE FRUITS. **Determination of titrable acidity** – IFUMA03 – França, 2005.

FERREIRA, D.S.; PALLONE, J.A.L.; POPPI, R.J. Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS) application to estimate Brazilian soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] composition. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 53-58, 2013.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression - A Tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1-17, 1986.

GURAK, P.D.; SILVA, M.C.; DA MATTA, V.M.; ROCHA-LEÃO, M.H.; CABRAL, L.M.C. Avaliação de parâmetros físico-químicos de sucos de uva integral, néctares de uva e néctares de uva light. **Revista de Ciências Exatas**, v. 27, n. 1-2, p. 1-15, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JONG, S. SIMPLS: An alternative approach to partial least squares regression. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 18, n. 3, p. 251-263, 1993.

KENNARD, R.W.; STONE, L.A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

LEME, L.M.; MORAIS, C.S.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P.H. Aplicação de calibração multivariada em dados de espectroscopia UV-Visível para previsão da acidez total em vinhos. In: **VI Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos**. Campo Mourão – Paraná, Brasil: Anais, p. 1-13, 2014.

MAMEDE, M.E.O.; SUZARTH, M.; JESUS, M.A.C.L.; CRUZ, J.F.M.; OLIVEIRA, L.C. Avaliação sensorial e colorimétrica de néctar de uva. **Alimentos e Nutrição – Brazilian**

- Journal of Food and Nutrition**, v. 24, n. 1, p. 65-72, 2013.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: Wiley, 1996.
- MICKLANDER, E.; KJELDAHL, K.; EGEBO, M.; NØRGAARD, L. Multi-product calibration models of near infrared spectra of foods. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 14, p. 395-402, 2006.
- NAES, T.; ISAKSSON, T. Locally weighted regression in diffuse near-infrared transmittance spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 46, n. 1, p. 34-43, 1992.
- OTTO, M. **Chemometrics**. New York: Weinheim, 1999.
- PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.
- RIU, J.; RIUS, F.X. Assessing the accuracy of analytical methods using linear regression with errors in both axes. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 1851-1857, 1996.
- SANTANA, M.S.; DELLA LUCIA, F.; FERREIRA, E.B.; LOPES, M.O. Caracterização físico-química e sensorial de néctares de uva tradicionais e light. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 10, n. 2, p. 229-238, 2012.
- SANTOS, D.A.; MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P. Multi-product calibration: preliminary studies to determine quality parameters in industrialized juices based on ultraviolet spectroscopy. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 12, p. 495-498, 2013.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Pioneira Thompson Learning, 2006.
- VALDERRAMA, P.V.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 259-266, 2007a.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a Partial Least-Squares regression multivariate calibration model. A case Study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 8331-8338, 2007b.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Estado da Arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.
- VALDERRAMA, P.V.; ROMERO, A.L.; IMAMURA, P.M.; MAGALHÃES, I.R.S.; BONATO, P.S.; POPPI, R.J. Quantification of chlorpheniramine maleate enantiomers by ultraviolet spectroscopy and chemometric methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 1, p. 181-188, 2010.
- WANG, Z.; ISAKSSON, T.; KOWALSKI, B.R. New approach for distance measurement in locally weighted regression. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 249-260, 1994.
- WOLD, S. Principal Component Analysis: Tutorial. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, p. 37-52, 1987.