



Calibração de parâmetros de qualidade em mel por FTIR-ATR

Sílvia Borges Martins

Orientadores

Prof. Doutora Ofélia Maria Serralha dos Anjos

Doutor Paulo José Freire Antunes

Relatório de Estágio apresentado à Escola Superior Agrária de Castelo Branco do Instituto Politécnico de Castelo Branco para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção da Licenciatura em Nutrição Humana e Qualidade Alimentar realizado sob a orientação científica da Professora Doutora Ofélia Maria Serralha dos Anjos, do Instituto Politécnico de Castelo Branco e pelo Doutor Paulo José Freire Antunes do Centro de Apoio Tecnológico Agro-Alimentar (CATAA) de Castelo Branco.

Outubro, 2014

Aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram

Agradecimentos

À Prof.^a Doutora Ofélia Anjos, minha orientadora, pela sua serenidade, compreensão e disponibilidade; pelos seus sábios conselhos e sugestões, essenciais na realização desta etapa.

Ao Doutor Paulo Antunes, orientador no CATAA, pela paciência e disponibilidade para me orientar e explicar todas as dúvidas e procedimentos a serem seguidos para a realização deste trabalho. Agradeço também os ensinamentos dados e ajuda que transmitiu ao longo do estágio.

Um agradecimento especial à Engenheira Mafalda Resende, Engenheira Química do CATAA, por toda a amizade, sinceridade, compreensão e disponibilidade prestada durante o estágio.

Aos meus amigos, em especial, a todos os que me seguiram de perto, que estiveram sempre a meu lado, que me apoiaram e ajudaram nesta fase mais complicada, em especial ao Pedro, meu companheiro, por fazer parte de todos os dias desta etapa.

Agradeço ainda à minha família por toda a compreensão, todo o carinho, todo o apoio e toda a ajuda que me deram, principalmente à minha mãe que não me deixou nem um minuto nesta longa caminhada.

A todas as pessoas que me apoiaram e que se dedicaram para que a realização desta etapa fosse uma realidade.

Calibração de parâmetros de qualidade em mel por FTIR-ATR

Sílvia Borges Martins

Resumo

O mel é um produto natural conhecido desde a pré-história e, largamente consumido em todo o mundo.

O trabalho efetuado pretendeu desenvolver modelos de calibração por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR-ATR) para parâmetros de qualidade do mel, nomeadamente, a concentração de Hidroximetilfurfural, Índice Diastásico, acidez total, pH e a_w .

A técnica FTIR tem sido aplicada frequentemente como um método analítico, que fornece resultados rápidos e satisfatórios no estudo de autenticação e controlo de qualidade de produtos alimentares, possibilitando a realização de análises não destrutivas, a obtenção de um grande conjunto de dados e a aplicação de técnicas quimiométricas. A quimiometria consiste na utilização de métodos multivariados para a construção de modelos de calibração e previsão, com o intuito de determinar propriedades de substâncias.

Neste sentido a partir dos espectros registados na região do infravermelho médio de amostras de mel, foram construídos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos: Hidroximetilfurfural, Índice Diastásico, acidez total e pH, a_w . Os espectros obtidos são dominados por duas faixas correspondentes à água nos 3281 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} . A banda dos 1500 aos 750 cm^{-1} corresponde aos açúcares e ácidos orgânicos do mel.

Para os modelos de calibração são avaliados a partir dos valores obtidos r^2 , RMSECV, RMSEP, RPD, Bias. O pré-processamento foi feito antes da análise de PLS para estabelecer melhores modelos de calibração para cada parâmetro abordado. Modelos promissores foram obtidos por meio de modelagem PLS com elevados coeficientes de determinação da validação para o pH ($r^2 = 96,68$; RPD = 5,5); Acidez ($r^2 = 91,51$; RPD = 3,34); Índice Diastásico ($r^2 = 90,04$; RPD = 3,19); a_w ($r^2 = 93,39$; RPD = 3,93); e HMF ($r^2 = 77,18$; RPD = 2,09). Não foi possível encontrar bons modelos de calibração para o parâmetro Hidroximetilfurfural.

Numa primeira aproximação, os modelos obtidos por modelação PLS podem ser uma boa e rápida metodologia para prever os parâmetros físico-químicos em amostras de mel.

Palavras-chave

Mel, Parâmetros físico químicos, qualidade, Calibração, FTIR-ATR.

Abstract

Honey is a natural product known since prehistory and widely consumed worldwide.

The work aimed to develop calibration models by infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) for honey quality parameters, namely, the concentration of Hydroxymethylfurfural, Diastatic Index, total acidity, pH and water activity.

The FTIR-ATR technique modified has frequently been applied as an analytical method, which supplies fast and satisfactory results in the authentication and quality control study of food making it possible to accomplish non-destructive analyses, to obtain a great group of data and the application of chemometric techniques. The chemometry consists of using multi-varied methods for the construction of calibration and forecast models, with the intention of determining the properties of substances.

In this sense, starting from the registered spectra, in the area of the medium infrared, of samples of honey, calibration models were built for the physicochemical parameters: Hydroxymethylfurfural, Diastatic Index, total acidity and pH and water activity. The spectra are dominated by two bands of water at 3281 cm^{-1} and 164 cm^{-1} . The band of 750 to 1500 cm^{-1} corresponds to sugars and organic acids in honey.

For the calibration models are evaluated from the values obtained r^2 , RMSECV, RMSEP, RPD, Bias. The pre-processing was done prior to analysis to establish the best PLS calibration models for each addressed parameter. Promising models were obtained by PLS-R modelling with high coefficients of determination of the cross-validation for pH ($r^2 = 96,68$; RPD = 5,5); Acidity ($r^2 = 91,51$; RPD = 3,44); Index Diastatic ($r^2 = 90,04$; RPD = 3,19); a_w ($r^2 = 93,39$; RPD = 3,93); e HMF ($r^2 = 77,18$; RPD = 2,09). Could not find good calibration models for Hidroximetilfurfural parameter.

In a first approximation, the models obtained by modeling PLS can be a good and fast method to predict the physicochemical parameters in honey samples.

Keywords

Honey, Physicochemical Parameters, Quality, Calibration, FTIR-ATR

Índice geral

1. Introdução.....	1
2. Parâmetros de qualidade do mel.....	2
2.1 Água.....	2
2.2 pH e acidez.....	3
2.3 Diastase.....	3
2.4 Hidroximetilfurfural (HMF)	3
3. Espectroscopia de infravermelho	4
3.1. Espectrómetro FTIR.....	4
3.2 Modo de aquisição dos espectros	5
4. Quimiometria	6
4.1 Pré-processamento dos dados.....	6
4.2 Modelo de PLS	7
5. Validação método de HPLC.....	7
5.1 Especificidade e Seletividade	8
5.2 Homogeneidade e Linearidade.....	8
5.3 Limiares analíticos (Detecção e Quantificação)	9
5.4 Sensibilidade.....	9
5.5 Precisão.....	10
5.6 Exatidão	11
6. Material e Métodos	11
6.1 Determinação da atividade da água (a_w)	11
6.2 Determinação do pH e acidez livre.....	12
6.3 Determinação do Índice Diastásico.....	12
6.4 Determinação do teor de HMF (Hidroximetilfurfural).....	13
6.4.1 HMF pelo método de White	13
6.4.2 HMF pelo método de HPLC	13
6.5 Aquisição de espectros por FTIR-ATR.....	14
6.6 Validação método de HPLC	14
7. Resultados e Discussão de Resultados.....	16
7.1 Parâmetros de qualidade do mel	16
7.2 Validação do método de HPLC na determinação de HMF em mel	17

7.3 Comparação do método de HPLC com o método de White.....	21
7.4 Modelos de calibração por (FTIR-ATR) para parâmetros de qualidade do mel	22
8.Conclusão	26
9. Bibliografia	27
Anexos.....	30