



Instituto Politécnico de Castelo Branco
Escola Superior Agrária

Relatório de Estágio

Aferição da espectroscopia NIR por métodos analíticos convencionais em ameixas ‘Black Ambar’, ‘Black Ruby’ e ‘Angeleno’ e em maçãs ‘Gala’

Julieta Margarida Santos Cardoso
Engenharia Biológica e Alimentar

Orientadora interna: Prof. Adjunta Maria de Lurdes Martins de Carvalho

Orientadora externa: Eng. Délia Fernandes Nunes Fialho

Castelo Branco, Novembro de 2009

“ As doutrinas expressas no presente trabalho são da inteira responsabilidade do seu autor”

O presente Estágio foi realizado na FRUTUS- Central Fruteira de Montejunto, CRL, na freguesia de Peral, conselho do Cadaval, sob a orientação da Engenheira Délia Fernandes Nunes Fialho, por parte da FRUTUS e da Professora Adjunta Maria de Lurdes Joanico Santiago de Carvalho Martins de Carvalho, por parte da Escola Superior Agrária de Castelo Branco.

Índice geral

Índice geral	III
Índice de figuras	IV
Índice de quadros	VIII
Índice de Anexos	IX
Resumo	X
Abstract	XI
Lista de abreviaturas	XII
Nota prévia	XIII
1. Introdução	1
2. Espectroscopia NIR e qualidade dos frutos	1
3. Material e métodos	4
3.1. Caracterização das variedades	4
3.1.1. Ameixas	4
3.1.2. Maçã ‘Gala’	5
3.2. Delineamento experimental	5
3.3. Obtenção das equações de calibração	7
4. Resultados	8
4.1. Calibração do aparelho NIR CASE para Ameixas	8
4.1.1. ‘Black Amber’	9
4.1.2. ‘Black Ruby’	12
4.1.3. ‘Angeleno’	15
4.1.4. Outras determinações	20
4.2. Calibração do aparelho NIR CASE para a maçã ‘Gala’	22
4.2.1. Outras determinações	26
5. Considerações finais	28
Referências bibliográficas	30
Agradecimentos	34
Anexos	36

Índice de figuras

Fig. 3.1- Maçã 'Gala' (foto original)	5
Fig. 3.2- Fluxograma esquemático do procedimento de análise no tratamento de cada amostra	7
Fig. 3.3- Determinação dos parâmetros de qualidade em ameixa (foto original)	7
Fig.4.1- Aspecto da polpa das ameixas 'Black Amber' (foto original)	8
Fig. 4.2- Aspecto da polpa das ameixas 'Black Ruby' (foto original)	8
Fig. 4.3- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>RedPlums02.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente .	8
Fig. 4.4- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 100 frutos da cultivar Black Amber utilizados na validação da <i>RedPlums02.cal</i>	9
Fig. 4.5- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 200 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums04.cal</i>	10
Fig. 4.6- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para 20 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums05.cal</i>	11
Fig. 4.7- Evolução dos valores de R^2 para os parâmetros de qualidade avaliados na cultivar Black Amber.....	11
Fig. 4.8- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 100 frutos utilizados na validação da <i>RedPlums02.cal</i>	12
Fig. 4.9- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 200 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums04.cal</i>	13
Fig.4.10- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 20 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums05.cal</i>	14
Fig. 4.11- Evolução dos valores de R^2 para os parâmetros de qualidade avaliados na cultivar Black Ruby.....	14
Fig.4.12- Ameixa 'Angeleno' (foto original)	15
Fig. 4.13- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 60 frutos utilizados na validação da <i>RedPlums05.cal</i>	16

Fig. 4.14- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 60 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums06.cal</i>	17
Fig. 4.15- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 60 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums07.cal</i>	18
Fig. 4.16- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 120 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums08.cal</i>	19
Fig. 4.17- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 20 frutos utilizados na validação da <i>BlackPlums09.cal</i>	20
Fig. 4.18- Evolução dos valores de R ² para os parâmetros avaliados, no decorrer da calibração do NIR CASE para a cultivar Angeleno	20
Fig. 4.19- Determinação da MS em ameixas (foto original).....	20
Fig. 4.20- Distribuição dos valores de matéria seca por fruto das três cultivares de ameixa	21
Fig. 4.21- Evolução dos parâmetros de qualidade avaliados durante a vida de prateleira para duas cultivares de ameixa	21
Fig. 4.22- Aspecto de diferentes clones de maçã 'Gala' (foto original)	22
Fig. 4.23- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa e TSS, para os 200 frutos utilizados na validação da <i>AppleGala02.cal</i>	23
Fig. 4.24- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa, TSS e MS, para os 100 frutos utilizados na validação da <i>AppleGala03.cal</i>	24
Fig. 4.25- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos destrutivos para a dureza da polpa, TSS e MS, para os 20 frutos utilizados na validação da <i>AppleGala04.cal</i>	25
Fig. 4.26- Valores de R ² obtidos na calibração da maçã 'Gala' nas campanhas de 2008 e 2009, para os parâmetros dureza da polpa, TSS e MS	25
Fig. 4.27- Aplicação da tecnologia NIRS em maçã 'Gala' (foto original)	26
Fig. 4.28- Evolução do teor de acidez expresso em eq. g ác. málico/L ao longo do período de conservação	27
Fig. 4.29- Representação espacial do ponto médio da cor da epiderme das maçãs 'Gala' (Roque, 2009)	27

Fig. I.1- Imagem aérea da FRUTUS	i
Fig. II.1- Ficha técnica do espectrofotômetro NIR CASE.....	ii
Fig. VI.1- Espectrofotômetro NIR CASE (foto original)	x
Fig. VI.2- Termômetro digital Deluxe (foto original)	xi
Fig. VI.3- Determinação da dureza com penetrômetro (foto original)	xi
Fig. VI.4- Determinação da dureza com Penefel (foto original)	xi
Fig. VI.5- Determinação do TSS (foto original).....	xii
Fig. VI.6- Determinação da cor da epiderme (foto original)	xii
Fig. VI.7- Determinação da acidez (foto original)	xiii
Fig. VI.8- Fatias de maçã na estufa (foto original).....	xiii
Fig. VII.1- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums04.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Black Amber’ (ensaio 2BA) e ‘Black Ruby’ (ensaio 2BR)	xiv
Fig. VII.2- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums05.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Black Amber’ (ensaio 3BA), ‘Black Ruby’ (ensaio 3BR) e ‘Angeleno’ (ensaio 1A)	xiv
Fig. VII.3- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums06.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Angeleno’ (ensaio 2A).....	xv
Fig. VII.4- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums07.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Angeleno’ (ensaio 3A).....	xv
Fig. VII.5- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums08.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Angeleno’ (ensaio 4A).....	xv
Fig. VII.6- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>BlackPlums09.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Angeleno’ (ensaio 5A).....	xvi
Fig. VII.7- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>Applegala02.cal</i> , para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos ‘Gala’ (ensaio 1M).....	xvii
Fig. VII.8- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação <i>Applegala03.cal</i> , para a dureza da polpa, TSS e MS, respectivamente dos frutos ‘Gala’ (ensaio 2M).....	xvii

Fig. VII.9- Outputs do aparelho NIR CASE representando a regressão linear que deu origem à equação *Applegala04.cal*, para a dureza da polpa e TSS, respectivamente dos frutos 'Gala' (ensaio 3M).....xviii

Índice de quadros

Quadro 3.1- Resumo dos ensaios e dos atributos de qualidade avaliados durante a execução do presente trabalho	6
Quadro 4.1- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums02.cal</i>	9
Quadro 4.2- Valores obtidos com a equação <i>BlackPlums04.cal</i>	10
Quadro 4.3- Valores obtidos com a equação <i>BlackPlums05.cal</i>	100
Quadro 4.4- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums02.cal</i>	122
Quadro 4.5- Valores obtidos com a equação <i>BlackPlums04.cal</i>	133
Quadro 4.6- Valores obtidos com a equação <i>BlckPlums05.cal</i>	14
Quadro 4.7- Valores obtidos com a equação <i>BlackPlums05.cal</i>	155
Quadro 4.8- Valores obtidos com a equação <i>BlckPlums06.cal</i>	166
Quadro 4.9- Valores obtidos com a equação <i>BlackPlums07.cal</i>	177
Quadro 4.10- Valores obtidos com a equação <i>BlckPlums08.cal</i>	188
Quadro 4.11- Valores obtidos com a equação <i>BlckPlums09.cal</i>	19
Quadro 4.12- Valores obtidos com a equação <i>AppleGala02.cal</i>	222
Quadro 4.13- Valores obtidos com a equação <i>AppleGala03.cal</i>	233
Quadro 4.14- Valores obtidos com a equação <i>AppleGala04.cal</i>	244
Quadro 4.15- Valores obtidos nas determinações da cor da polpa, pH e acidez dos frutos	277
Quadro III.1- Normas de comercialização da ameixa	iii
Quadro III.2- Normas de comercialização da maçã	iv
Quadro V.1- Produtores, pomares, data de colheita e de observação dos frutos e número de frutos analisados para cada um dos pomares dos ensaios 1BA, 2BA e 3BA	vi
Quadro V.2- Produtores, pomares, data de colheita e de observação dos frutos e número de frutos analisados para cada um dos pomares dos ensaios 1BR, 2BR e 3BR	vii
Quadro V.3- Produtores, pomares, data de colheita e de observação dos frutos e número de frutos analisados para cada um dos pomares dos ensaios 1A, 2A, 3A, 4A e 5A	viii
Quadro V.4- Produtores, pomares, data de colheita e de observação dos frutos e número de frutos analisados para cada um dos pomares dos ensaios 1M, 2M e 3M ...	ix
Quadro VIII- Resultados obtidos na calibração do aparelho para a maçã 'Gala', contendo a equação da recta e o valor de R^2 para cada equação de calibração, nas campanhas de 2008 e 2009	xxix

Índice de Anexos

Anexo I. Descrição da FRUTUS, Estação fruteira de Montejunto, CRL.....	i
Anexo II. Principais dados técnicos – espectrofotómetro NIR CASE.....	ii
Anexo III. Normas de comercialização da ameixa e da maçã.....	iii
Anexo IV. Aspectos sobre a construção de modelos de calibração.....	v
Anexo V. Caracterização de produtores, pomares, data de colheita e de observação e número de frutos analisados em cada ensaio.....	vi
Anexo VI. Metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros de qualidade avaliados ao longo do trabalho.....	x
Anexo VII. Outputs do aparelho NIR CASE para as equações de calibração obtidas durante este trabalho.....	xiv
Anexo VIII. Quadro resumo das equações obtidas na calibração da maçã ‘Gala’ ao longo de duas campanhas.....	xix

Aferição da espectroscopia NIR por métodos analíticos convencionais em ameixas ‘Black Amber’, ‘Black Ruby’ e ‘Angeleno’ e em maçãs ‘Gala’

Resumo

O desenvolvimento de técnicas que avaliem os parâmetros de qualidade sem que ocorra a destruição de amostras reveste-se de uma enorme importância.

A espectroscopia NIR é encarada como uma técnica bastante promissora no sector frutícola. Para averiguar as qualidades desta técnica, foram analisados 960 frutos das variedades ‘Black Amber’, ‘Black Ruby’ e ‘Angeleno’, e 320 maçãs ‘Gala’, para os parâmetros dureza da polpa, TSS e MS.

Os resultados obtidos foram integrados em equações de calibração, avaliando assim o desempenho do espectrofotómetro NIR CASE.

Dos parâmetros trabalhados a dureza foi aquele que demonstrou resultados menos adequados, enquanto o TSS e a MS estiveram mais ajustados.

Os resultados obtidos nas ameixas para a dureza da polpa foram bastante baixos e variaram entre $R^2=0,47$ e $R^2=0,78$, enquanto para o TSS os valores de R^2 foram mais elevados e variaram entre $R^2=0,82$ e $R^2=0,96$.

Os valores encontrados para a maçã ‘Gala’ também foram variáveis, tendo-se obtido para a dureza um $R^2=0,52$, para o TSS um $R^2=0,81$ e para a MS um $R^2=0,74$.

Pelos resultados pode verificar-se que o método pode ser utilizado na estimação do TSS e MS, enquanto para a dureza o método ainda não apresenta um bom desempenho.

Palavras-chave: Características físico-químicas, técnicas não destrutivas, parâmetros de qualidade, ameixa, maçã.

Calibration of near infrared spectroscopy (NIRS) using destructive methods in 'Black Amber', 'Black Ruby' and 'Angeleno' plum varieties and 'Gala' apple

Abstract

The development of new techniques to assess quality parameters using non destructive methods has increased its importance. Among them NIR spectroscopy can be a promising technique to use in fruit industry.

Firmness, soluble solids content (SSC) and dry matter (DM) were assessed in 'Black Amber', 'Black Ruby' and 'Angeleno plum varieties and 'Gala' apple through the performance of calibration equations by the comparison between the values of quality attributes obtained with destructive methods and the values predicted by the spectrophotometer NIR CASE (NIRS).

Measurements were done in 960 plums and 320 'Gala' apples. These fruits were from different growers, orchards, picking date, stages of maturation and storage conditions.

The distinct models for plum varieties gave good prediction for SSC (from $R^2=0.82$ to $R^2=0.96$). For firmness the model wasn't suitable (from $R^2=0.47$ to $R^2=0.78$).

For 'Gala' apple the model gave good results for SSC ($R^2 = 0.81$) and good prediction for DM ($R^2 = 0.74$), but for firmness the model wasn't appropriated ($R^2 = 0.52$). The results show that NIR CASE can be used to predict SSC and DM in apple and SSC in plum. NIR CASE values for firmness do not correlate with those measured with the penetrometer.

Key Words: NIR spectroscopy, non destructive methods, quality parameters, plums, apple.

Lista de abreviaturas

A-Angeleno

Ác. málico- Ácido málico

BA- Black Amber

BR- Black Ruby

CIE- Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage)

CONFAGRI- Confederação Nacional de Cooperativas Agrícolas

cm- Centímetros

Fig. – Figura

g- Gramas

Kg- Quilogramas

L- Litros

M- Maçã Gala

mg- Miligramas

mm- Milímetros

MS- Matéria Seca

Nº- Número

NIR- Infravermelho Próximo (Near Infrared)

NIRS- Espectroscopia de Infravermelho Próximo (Near Infrared Spectroscopy)

nm- Nanómetros

pH- Potencial Hidrogeniônico

R²- Coeficiente de Correlação

TSS- Teor de Sólidos Solúveis

%- Percentagem ou por cento

º- Graus

ºC- Graus Celsius