



Instituto Politécnico de Castelo Branco
Escola Superior Agrária

Relatório de Estágio

**Determinação da qualidade e aferição do método
espectrofotométrico NIR em cultivares de ameixa
e na pêra 'Rocha'**

Daniel Nunes Almeida

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 neste trabalho são da
inteira responsabilidade do seu autor”

O presente estágio foi realizado na empresa FRUTUS, Central Fruteira de Montejunto, CRL, sob orientação da Engenheira Délia Fernanda Nunes Fialho, e pela 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. A Pereira ‘Rocha’.....	2
2.1. Características da pêra ‘Rocha’	2
2.2. Composição química da pêra.....	4
3. A ameixeira	4
4. Qualidade dos frutos.....	5
5. Normas de comercialização dos frutos	6
6. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS – <i>Near Infrared Spectroscopy</i>)	6
7. Material e Métodos	7
7.1. Material vegetal	7
7.2. Delineamento Experimental.....	7
7.3. Ensaio de validação/calibração.....	8
8. Resultados.....	9
8.1. Validação e calibração das equações para ameixas ‘Fortune’	9
8.2. Validação e calibração das equações para ameixa ‘Golden Globe’	15
8.3. Validação e calibração das equações para ameixas ‘Sungold’	19
8.4. Determinação de matéria seca para ameixas ‘Fortune’ e ‘Sungold’.....	24
8.5. Validação e calibração das equações para pêra ‘Rocha’	24
9. Considerações finais	29
Referências Bibliográficas	31
Agradecimentos	35
Anexos	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1- (a) Ensaio de condução em tatura; (b) Ensaio de condução em palmeta de 3 eixos	XIII
Fig. 1.1- Aspecto de pêras com estenfiliose.....	1
Fig. 2.1- Pêra Rocha do Oeste (DOP). Fonte: ANP	2
Fig. 7.1- (a) Avaliação não destrutiva de ameixas 'Sungold' e 'Golden Globe'; (b) Avaliação não destrutiva em pêra 'Rocha'	8
Fig. 7.2- Delineamento experimental usado na calibração do NIR CASE	8
Fig. 8.1- Output's relativos às regressões lineares que deram origem á equação de calibração <i>RedPlums04.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	10
Fig. 8.2- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para as 200 ameixas 'Fortune' utilizadas na validação da <i>RedPlums04.cal</i>	11
Fig. 8.3- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 60 frutos utilizados na validação da <i>RedPlums05.cal</i>	12
Fig. 8.4- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 40 frutos utilizados na validação da <i>RedPlums06.cal</i>	13
Fig. 8.5- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 20 frutos utilizados na validação da <i>RedPlums07.cal</i>	14
Fig. 8.6- Histograma dos valores de R ² obtidos para a dureza da polpa e TSS para as diferentes equações	14
Fig. 8.7- (a) Evolução dos parâmetros dureza da polpa (kg/0,5 cm ²) e TSS (°Brix) para a ameixa 'Fortune' durante a vida de prateleira; (b) Acondicionamento das amostras de ameixa durante a vida de prateleira.....	15
Fig. 8.8- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 40 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums00.cal</i>	16
Fig. 8.9- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 100 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums01.cal</i>	17

Fig. 8.10- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 80 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums02.cal</i>	18
Fig. 8.11- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 100 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums03.cal</i>	19
Fig. 8.12- Histograma dos valores de R ² obtidos para a dureza da polpa e TSS para as diferentes equações.....	19
Fig. 8.13- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 140 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums03.cal</i>	20
Fig. 8.14- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 60 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums04.cal</i>	21
Fig. 8.15- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 100 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums05.cal</i>	22
Fig. 8.16- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência para a dureza da polpa e TSS para os 20 frutos utilizados para a equação <i>YellowPlums06.cal</i>	23
Fig. 8.17- Histograma dos valores de R ² obtidos para a dureza da polpa e TSS para as diferentes equações.....	23
Fig. 8.18- (a) Distribuição dos frutos por classe de matéria seca para ameixas 'Fortune' e 'Sungold'; (b) Aspecto de ameixas 'Fortune' dentro da estufa.....	24
Fig. 8.19- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência, para a dureza da polpa e TSS para 300 frutos e MS para 240 frutos, utilizados para a equação <i>Pererocha08.cal</i>	25
Fig. 8.20- Relação entre os valores estimados pelo NIR CASE e os valores obtidos pelos métodos de referência, para a dureza da polpa, TSS e MS para 20 frutos, utilizados para a equação <i>Pererocha09.cal</i>	26
Fig. 8.21- Representação espacial dos parâmetros de cor L a* b* na pêra 'Rocha' (Roque, 2009).	27
Fig. 8.22- (a) Valor da acidez (g ácido málico/l) e do Hue durante o período de conservação; (b) frascos contendo sumo das diferentes amostras.....	28
Fig. 8.23- Histograma dos valores de R ² obtidos para a dureza da polpa, TSS e MS para as diferentes equações.....	28

Fig. 8.24- (a) Representação gráfica dos valores médios para a dureza da polpa (kg/0,5 cm ²) e para o TSS (°Brix) durante a vida de prateleira para os 30 frutos utilizados; (b) Evolução dos parametros de cor L, Croma e Hue durante a vida de prateleira para os 30 frutos analisados.....	29
Fig. I.1- Imagem aérea da FRUTUS	i
Fig. II.1- Ficha técnica do NIR CASE	ii
Fig. VIII.1- NIR CASE sendo utilizado em ameixas 'Fortune'	xiii
Fig. VIII.2- Determinação da temperatura dos frutos.....	xiii
Fig. VIII.3- Utilização do pemetrómetro de mão em ameixas	xiv
Fig. VIII.4- Utilização do Penefel em pêra 'Rocha'.....	xiv
Fig. VIII.5- Refractometro digital.....	xv
Fig. VIII.6- Determinação da cor da epiderme em pêra 'Rocha' utilizando o colorímetro MINOLTA CR-300	xv
Fig. VIII.7- Material utilizado para determinação do pH e acidez.....	xvi
Fig. VIII.8- Determinação da massa da amostra	xvi
Fig. VIII.9- Determinação da MS em pêra 'Rocha'.....	xvi
Fig. IX.1- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>RedPlums05.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xvii
Fig. IX.2- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>RedPlums06.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xvii
Fig. IX.3- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>RedPlums07.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xviii
Fig. X.1- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>YelloPlums01.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xix
Fig. X.2- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>YelloPlums02.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xix
Fig. X.3- Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração <i>YelloPlums03.cal</i> , fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm ² e °Brix, respectivamente	xx

- Fig. XI.1-** Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração *YelloPlums04.cal*, fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm² e °Brix, respectivamente xxi
- Fig. XI.2-** Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração *YelloPlums05.cal*, fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm² e °Brix, respectivamente xxi
- Fig. XI.3-** Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração *YelloPlums06.cal*, fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm² e °Brix, respectivamente xxii
- Fig. XII.1-** Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração *RedPlums05.cal*, fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa e TSS expressos em kg/0,5 cm² e °Brix, respectivamentexxiii
- Fig. XII.2-** Output's relativos à regressão linear que deu origem á equação de calibração *Pererocha09.cal*, fornecidos pela SACMI, para a dureza da polpa, TSS e MS expressos em kg/0,5 cm², °Brix e % de matéria seca, respectivamente..... xxiv

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1- Composição química da pêra ‘Rocha’ por 100g de parte edível	4
Quadro 3.1- Composição química da ameixa por 100g de parte edível.....	5
Quadro 8.1- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums04.cal</i>	10
Quadro 8.2- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums05.cal</i>	11
Quadro 8.3- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums06.cal</i>	12
Quadro 8.4- Valores obtidos com a equação <i>RedPlums07.cal</i>	13
Quadro 8.5- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums00.cal</i>	16
Quadro 8.6- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums00.cal</i>	17
Quadro 8.7- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums02.cal</i>	18
Quadro 8.8- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums03.cal</i>	18
Quadro 8.9- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums03.cal</i>	20
Quadro 8.10- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums04.cal</i>	21
Quadro 8.11- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums05.cal</i>	22
Quadro 8.12- Valores obtidos com a equação <i>YellowPlums06.cal</i>	22
Quadro 8.13- Valores obtidos com a equação <i>Pererocha08.cal</i>	25
Quadro 8.14- Valores obtidos com a equação <i>Pererocha09.cal</i>	26
Quadro 8.15- Valores obtidos para a cor da epiderme, acidez titulável e pH para 320 frutos.....	27
Quadro III.1- Atributos da qualidade de frutas e hortícolas. (Adaptado de Kader, 2002b).....	iii
Quadro III.2- Processos fisiológicos subjacentes a alguns atributos de qualidade. (Adaptado de Almeida, 2004).....	iii
Quadro V.1- Aplicação da tecnologia NIR em alguns frutos (Santos, 2009)	vii
Quadro VI.1- Produtores, pomares e respectivas datas de colheita e de análise dos ensaios realizados para as ameixas ‘Fortune’	viii
Quadro VI.2- Produtores, pomares e respectivas datas de colheita e de análise dos ensaios realizados para as ameixas ‘Golden Globe’	ix
Quadro VI.3- Produtores, pomares e respectivas datas de colheita e de análise dos ensaios realizados para as ameixas ‘Sungold’	x
Quadro VI.4- Produtores, pomares e respectivas datas de colheita e de análise dos ensaios realizados para a pêra ‘Rocha’	xi
Quadro VII.1- Ensaios e atributos de qualidade avaliados durante o trabalho experimental.....	xii
Quadro XIII.1- Valores de R ² e respectivas equações para a dureza da polpa, TSS e MS para a campanha 2008 e 2009 para pêra ‘Rocha’	xxv

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo I- Breve descrição da FRUTUS – Estação Fruteira de Montejunto, CRL	i
Anexo II- Principais dados técnicos do NIR CASE.....	ii
Anexo III- Atributos de qualidade.....	iii
Anexo IV- Normas de comercialização da pêra e da ameixa.....	iv
Anexo V- Aplicação da NIRS.....	vii
Anexo VI- Descrição dos produtores, pomares e respectivas datas de colheita e de análise para os diferentes ensaios	viii
Anexo VII- Resumo dos ensaios e atributos de qualidade avaliados durante o trabalho experimental.....	xii
Anexo VIII- Metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros de qualidade avaliados ao longo do trabalho.....	xiii
Anexo IX- Output's das regressões lineares para os ensaios das ameixas 'Fortune'.....	xvii
Anexo X- Output's das regressões lineares para os ensaios das ameixas 'Golden Globe'.....	xix
Anexo XI- Output's das regressões lineares para os ensaios das ameixas 'Sungold'.....	xxi
Anexo XII- Output's das regressões lineares para os ensaios em pêra 'Rocha'	xxiii
Anexo XIII- Valores obtidos para a campanha 2008 e 2009	xxv

Determinação da qualidade e aferição do método espectrofotométrico NIR em cultivares de ameixa e na pêra 'Rocha'

RESUMO

Com a crescente preocupação com a qualidade pós-colheita dos frutos e a sua relação com os parâmetros físico e químicos aumentou a necessidade de avaliação não destrutiva dos atributos de qualidade

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é um método expedito e não destrutivo mas que necessita de aferição através das metodologias convencionais destrutivas.

No presente trabalho procedeu-se à validação do NIR CASE para a dureza da polpa, TSS e MS, em três cultivares de ameixa (Fortune, Golden Globe e Sungold) e na pêra 'Rocha', pela análise destrutiva das 960 ameixas e 320 pêras amostradas na central FRUTUS e os respectivos valores determinados integrados nas equações de calibração.

Para as ameixas 'Fortune' e 'Sungold' os valores de correlação R^2 obtidos demonstram que o modelo se encontra desadequado para a determinação da dureza, apresentando um R^2 de 0,18 e 0,00, respectivamente. Para o TSS o modelo apresenta-se com melhores resultados, mas não os esperados, com R^2 de 0,82 e 0,77, respectivamente. A 'Golden Globe' foi a que apresentou melhores resultados para a dureza e TSS, com R^2 de 0,82 e 0,78, respectivamente.

Para a pêra 'Rocha' o modelo também não apresentou boa correlação para a dureza, TSS e MS, apresentando valores de R^2 abaixo do ideal, 0,01, 0,69 e 0,75 respectivamente.

Estes resultados demonstram que a tecnologia (NIRS) deve ser melhorada para todos os parâmetros, principalmente para avaliação da dureza da polpa.

Palavras-chave: Cor dos frutos; Métodos não destrutivos; Fortune; Golden Globe; Sungold.

Calibration of near infrared spectroscopy (NIRS) and quality evaluation in 'Rocha' pear and plum varieties

ABSTRACT

An increasing concern about shelf life and fruit quality and its close relationship to physic and chemical parameters improved the need to use methods to better predict internal quality of fruits without destroying them.

Near infrared spectroscopy (NIRS) is an efficient and non-destructive method, which needs calibration using analytical techniques.

The NIR CASE prediction of firmness, solid soluble content (SSC) and dry matter (DM) of 'Fortune', 'Golden Globe' and 'Songold' plums and 'Rocha' pears was compared to analytical measurements. The data set consisted of 960 plums and 320 pears samples from central FRUTUS and results performed by calibration equations.

Prediction models for 'Fortune', and 'Golden Globe' fruit firmness were not accurate ($R^2 = 0.18$ and $R^2 = 0.00$) but for SSC the accuracy of NIR CASE model was good ($R^2 = 0.82$ and $R^2 = 0.78$). 'Golden Globe' predicted values for fruit firmness and SSC were fairly good ($R^2 = 0.82$ and $R^2 = 0.78$).

'Rocha' pear model for fruit firmness, SSC and dry matter were not enough accurate: NIR CASE predicted values did not correlate to measured values ($R^2 = 0.01$, $R^2 = 0.69$ and $R^2 = 0.75$).

Present results showed that the need to improve the prediction NIRS models for internal quality attributes, mainly concerning fruit firmness.

Key-words: Fruit colour; non-destructive methods; Fortune; Golden Globe; Songold.

Lista de abreviaturas

- Ác. Málico- Ácido Málico
ANP- Associação Nacional de Produtores de Pêra Rocha
CE- Comunidade Europeia
CIELAB- Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage)
CONFAGRI- Confederação Nacional de Cooperativas Agrícolas
cm - Centímetros
cv- Cultivar
DOP- Denominação de Origem Protegida
F- 'Fortune'
Fig. – Figura
G- 'Golden Globe'
g- Gramas
GPP- Gabinete de Planeamento e Políticas
Kg- Quilogramas
L- Litros
mg- Miligramas
mm- Milímetros
MS- Matéria Seca
Nº- Número
NIR- Infravermelho Próximo (Near Infrared)
NIRS- Espectroscopia de Infravermelho Próximo (Near Infrared Spectroscopy)
nm- Nanómetros
P- Pêra Rocha
pH- Potencial Hidrogeniónico
R²- Coeficiente de Correlação
S- 'Sungold'
TSS- Teor de Sólidos Solúveis
U.I.- Unidades Internacionais
%- Percentagem ou por cento
°- Graus
°C- Graus Celsius