

Análises Físico-Químicas de Frutas e Hortaliças

Profa. Marta H. Fillet Spoto



Introdução

- Parâmetros importantes em frutas e hortaliças a serem analisados na presente aula: SST ($^{\circ}$ Brix); Acidez Titulável; Ratio; pH; Cor

Como classificar um produto hortícola?

Atributos quantitativos



Tamanho



Peso

Atributos qualitativos



Coloração



Sólidos Solúveis



Formato

Introdução

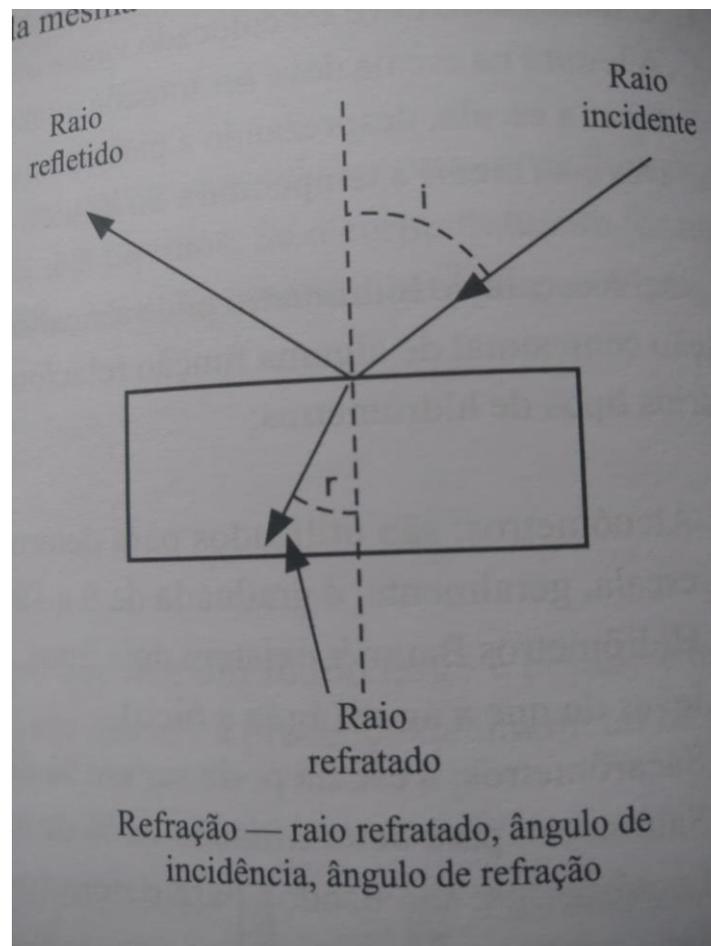
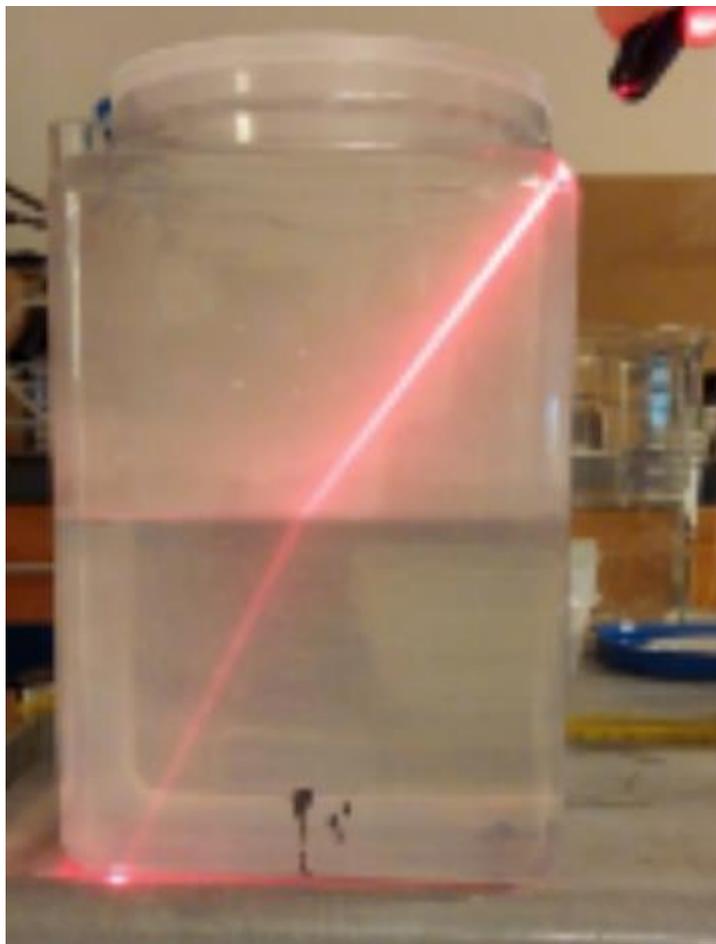
- **Composição química de frutas e hortaliças** → importância do ponto de vista nutricional e da qualidade sensorial e econômica.
- **Sólidos solúveis** → critério de qualidade mais frequentemente utilizado.
 - Carboidratos: principais componentes na avaliação da qualidade de frutas e hortaliças, pelos seguintes fatores:
 - Valor nutricional como fonte de energia
 - Relação com atributos sensoriais do **sabor** (**ratio** - proporção açúcar/ácido) e **textura** (ex: proporção açúcar/amido; proporção pectina/protopectina).
 - Vitaminas:
 - **Provitamina A** (α e β -caroteno) – contribui com a aparência (cor amarelo-alaranjado)
 - **Vitamina C** - indicador de frescura.

SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS (SST)

- **Frutas *in natura*** → *grau de maturação* da fruta - quanto mais elevado o teor de sólidos solúveis, mais *madura* e doce é a fruta.
- Essas alterações podem ocorrer quando a fruta ainda está na planta ou durante o armazenamento.
- Ex. Maçã no início do armazenamento – SST = 11%; após 8 a 10 meses – SST = 14 - 15%ss.
 - Ocorre a hidrólise de polissacarídeos insolúveis (amido) em açúcares solúveis.
- **Frutas processadas:** a quantidade de açúcar adicionada é ditada pela legislação e avaliada pelo SST.
- Ex. Nos doces cremosos o SST do produto final deve ser inferior a 55% e nos doces de corte acima de 65%.



Refratômetro - princípio de funcionamento



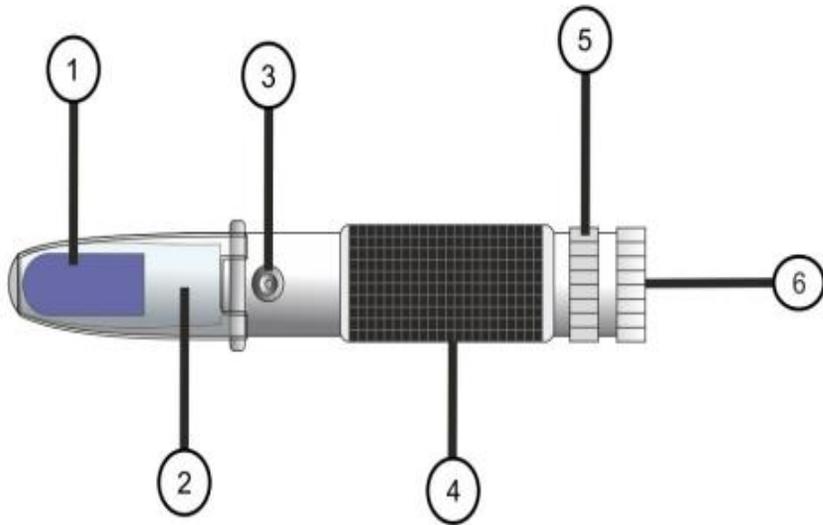
Refração – Desvio da luz quando atinge uma superfície líquida.

A luz sofre maior refração quando viaja através de um líquido com sólido solúvel.

Em frutas, o resultado obtido é convertido para uma escala de sólidos solúveis, assumindo-se que os sólidos solúveis consistem majoritariamente de mono e dissacarídeos.

Sólidos Solúveis Totais (SST) - Metodologia para Determinação

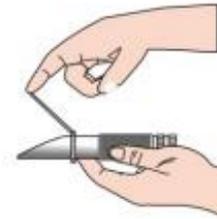
Refratômetro: o nome certo para cada parte



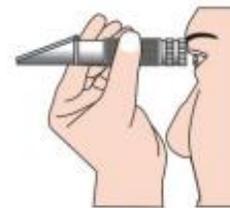
1. Prisma
2. Tampa do prisma
3. Parafuso de calibração
4. Tubo de espelho (conjunto óptico)
5. Ajuste do foco
6. Ocular



1. Abra a tampa do prisma

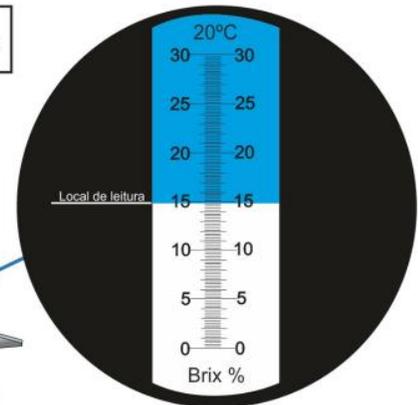


2. Pingue duas gotas de água destilada sobre o prisma e feche a tampa



3. Observe se a marcação (limite entre a parte iluminada clara e a parte escura)

Leitura: 15° Brix



Sólidos Solúveis Totais (SST) - Metodologia de Determinação

AMOSTRA: Duas a três gotas de amostra líquida ou sólida.

EQUIPAMENTO: refratômetro manual (escala: 0-32°Brix; 28-62°Brix; 58-90° Brix) ou portátil

MATERIAL: papel macio; pipetas de Pasteur; tabela de conversão para \neq temperaturas (manual do refratômetro)

PROCEDIMENTO:

- 1) Ajustar o instrumento para ler 0% de sacarose (ou 1,3330 em refratômetro portátil) com água a 20°C.
- 2) Misturar e homogeneizar a amostra, colocar uma ou duas gotas da mistura no refratômetro e fazer a leitura em escala refratométrica a 20°C.

OBS. Se a determinação for feita em temperatura que não seja 20°C, corrigir as leituras para a temperatura padrão de 20°C do método (escala calibrada a 20°C; Sólidos solúveis variam com a Temp. - 990.36 - apêndice C da AOAC).



TABELA 1 – Correção do valor em graus Brix em relação à temperatura

Temperatura °C	Subtrair da leitura Brix	Temperatura °C	Somar à leitura Brix
15	0,39	21	0,08
16	0,31	22	0,16
17	0,23	23	0,24
18	0,16	24	0,32
19	0,08	25	0,40
20	0,00	26	0,48
-	-	27	0,56
-	-	28	0,64



SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS (SST)

- Para frutos que não contém suco suficiente é feita a diluição da polpa.
- Em caso de sólidos em suspensão, deve-se filtrar a amostra em papel de filtro ou algodão, ou centrifugação.
- Ex. 10g de polpa → triturar com 20ml de água → ler no refratômetro, → multiplicar a leitura do refratômetro por 3 (volume final é 3 x maior que o inicial → 10 para 30)
- Na maioria dos casos, os resultados refletem a doçura do produto que, assim, indica maturidade ou amadurecimento.

Importância de determinação do pH em alimentos

- A medida de pH contribui para a avaliação da qualidade do alimento.
 - Deterioração microbiana
 - Atividade de enzimas
 - Textura de geleias e gelatinas
 - Retenção do sabor de produtos de frutas
 - Estabilidade de corantes artificiais em produtos de frutas
 - Verificação do estado de maturação de frutas
 - Escolha da embalagem

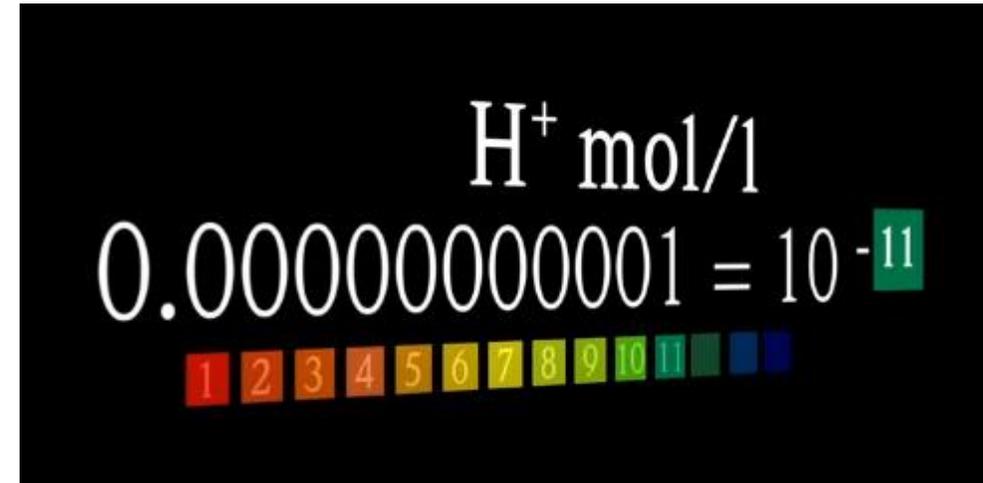


Concentração Hidrogeniônica - pH

- O pH corresponde ao potencial hidrogeniônico de uma solução.
 - Ele é determinado pela concentração de íons de hidrogênio (H⁺) e serve para medir o grau de **acidez**, **neutralidade** ou **alcalinidade** de uma solução.
- O pH é **inversamente proporcional** ao teor de íons de H⁺ dissociados na amostra. Portanto a definição fica como:

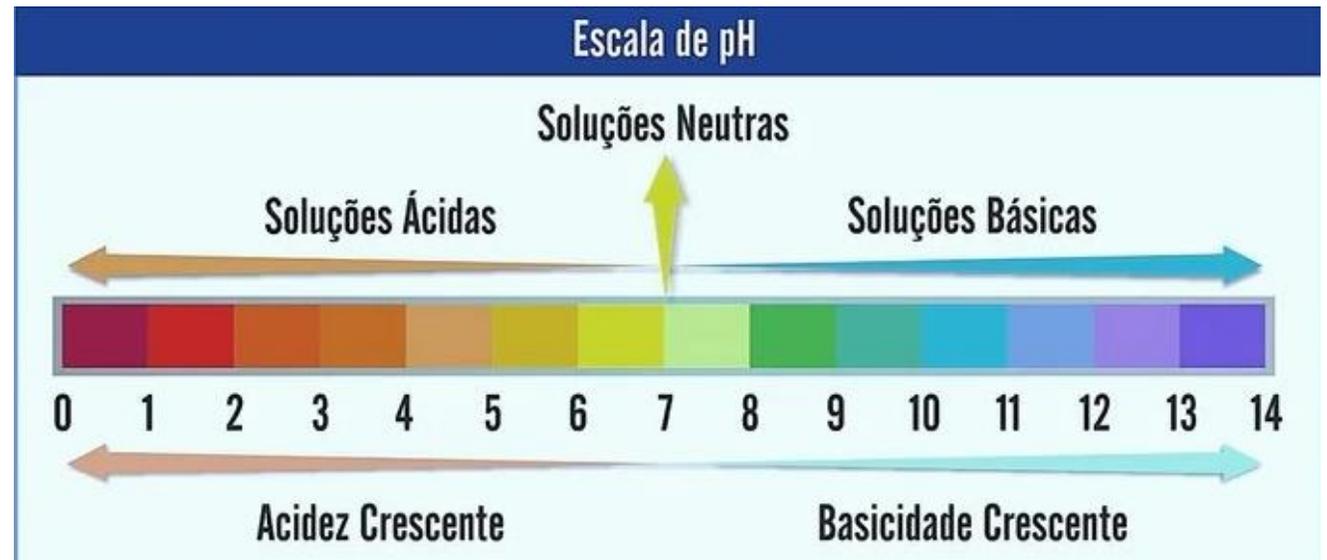
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = 11$$



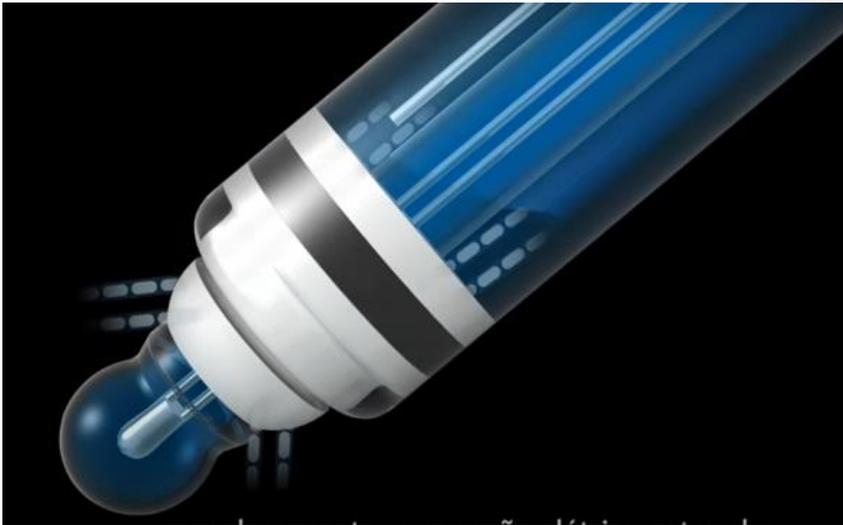
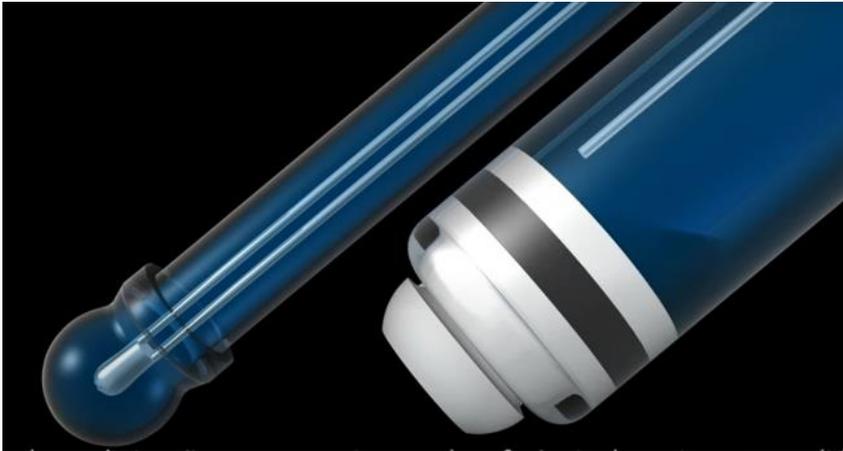
Concentração Hidrogeniônica - pH

- O pH é representado numa escala que varia de 0 a 14. Ela mede a acidez e basicidade de uma solução.
 - pH 7 representa uma solução neutra (água);
 - Abaixo de 7 são consideradas soluções ácidas (pH ácido);
 - Acima de 7 são as soluções básicas (pH alcalino).



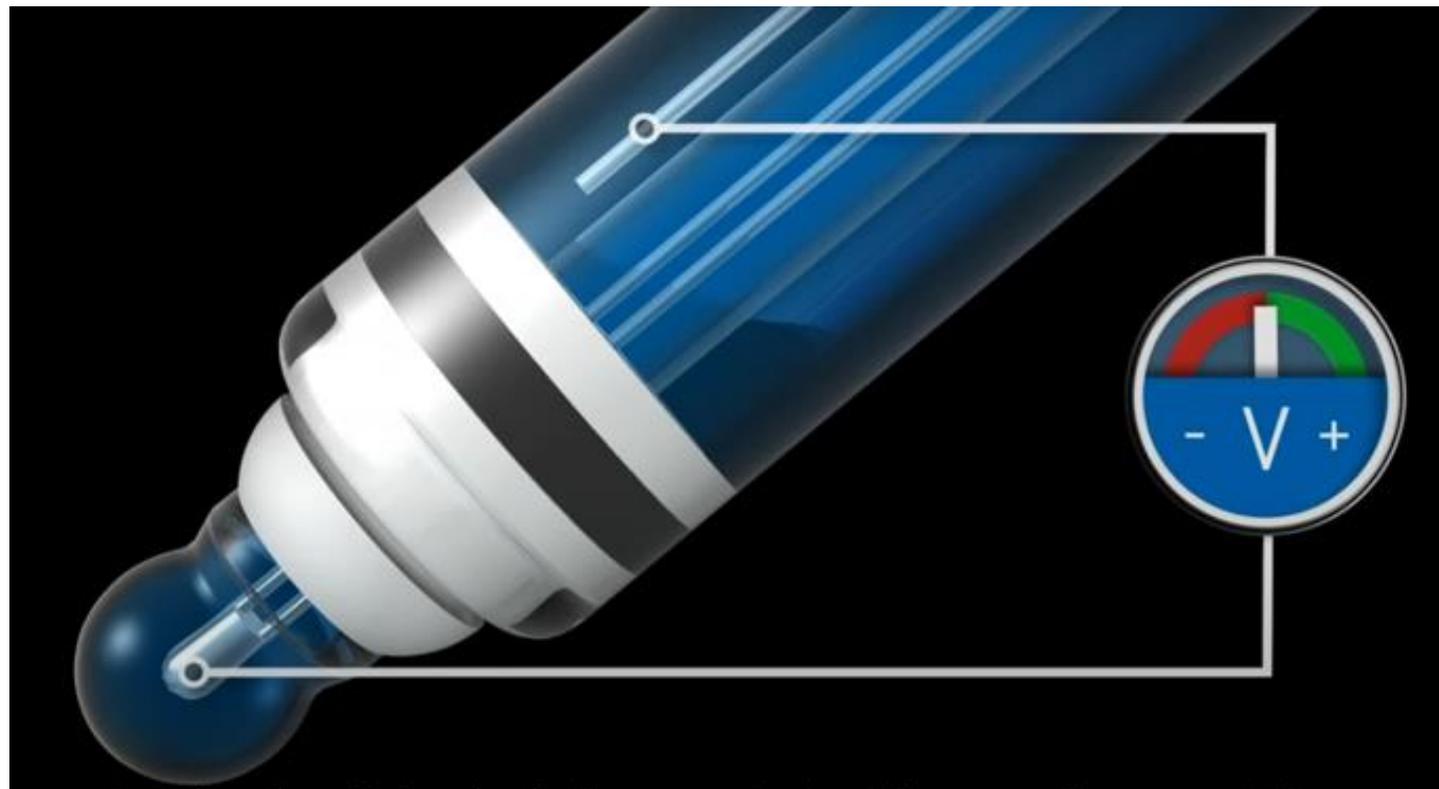
Determinação potenciométrica do pH

- É o método mais preciso e acurado de medir o pH.
- A medição potenciométrica do pH se baseia na medição de uma diferença de potencial usando eletrodo de vidro (bulbo) preenchido com uma solução de cloreto de potássio (KCl), tamponada em $\text{pH}=7$, e contém um fio de cloreto de prata que forma conexão elétrica.
- O sistema de referência está localizado no tubo de cilindro externo. Também consiste em um fio de cloreto de prata em solução de cloreto de potássio também.



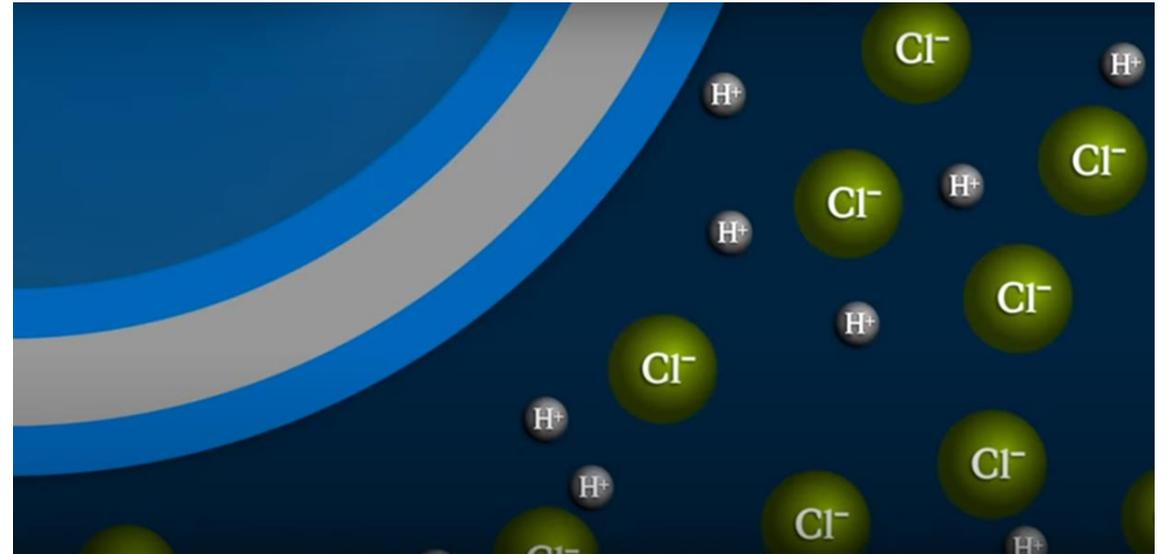
Determinação potenciométrica do pH

- O pH é obtido a partir da diferença de potencial entre o sistema de referência e o sistema de medida.



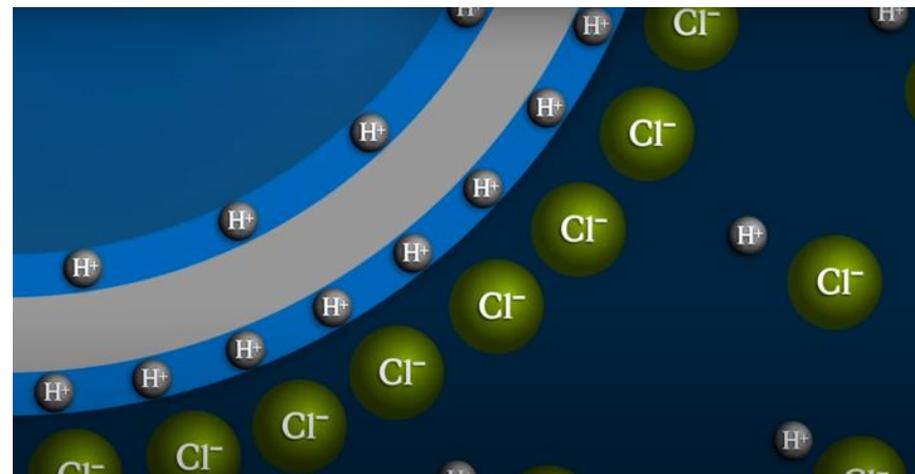
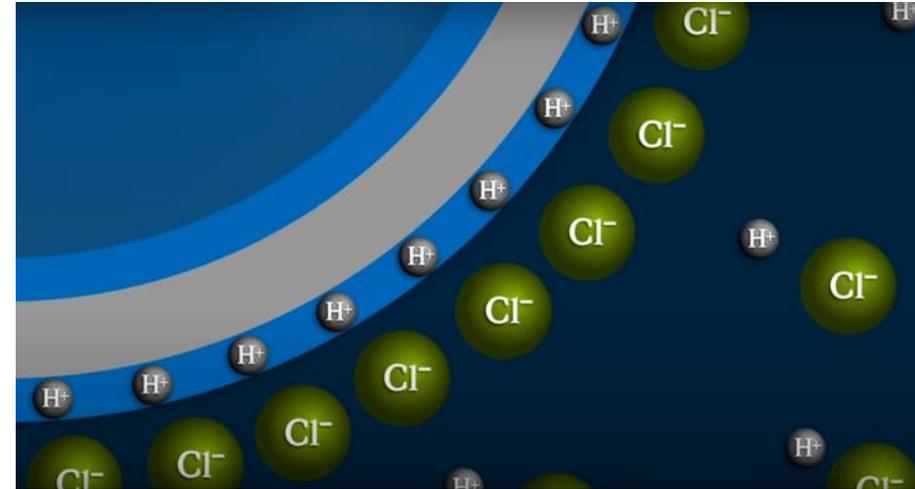
Determinação potenciométrica do pH

- Como é formada essa diferença de potencial?
- Tomando-se como exemplo o ácido clorídrico diluído, que contém grandes quantidades de íons de cloreto carregados negativamente (Cl^-) e pequenas quantidades de íons de hidrogênio carregados positivamente (H^+)



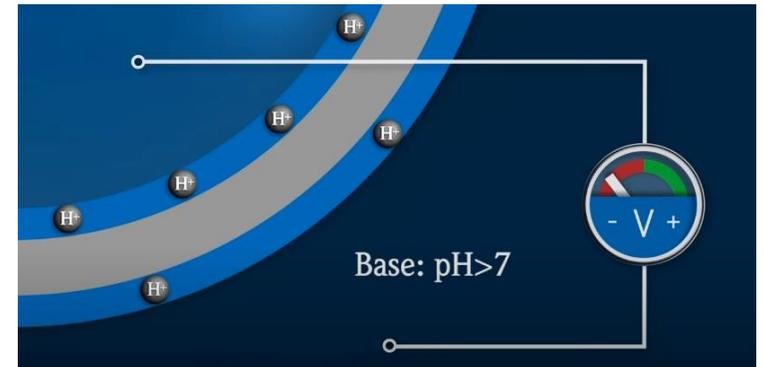
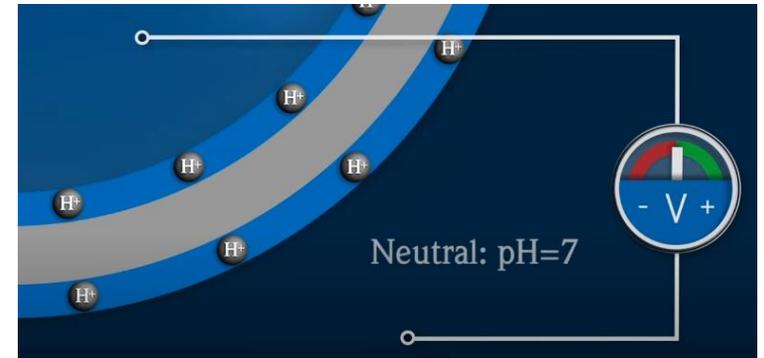
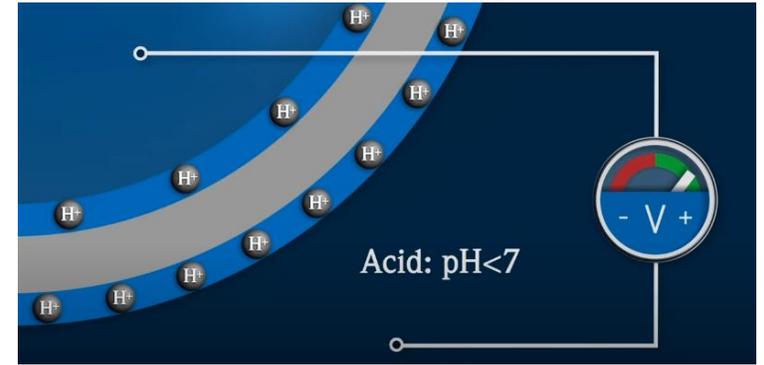
Determinação potenciométrica do pH

- Quando o sensor de pH é imerso nesse ácido, os íons de hidrogênio (H^+), são capazes de penetrar na área limite da membrana de vidro, chamada de membrana de gel. Os íons maiores (Cl^-) permanecem na solução. O resultado é uma divisão de carga.
- O mesmo processo ocorre no interior do sensor, com a solução neutra tamponada em pH 7, que possui uma concentração constante de íons (H^+)



Determinação potenciométrica do pH

- Se a concentração de H^+ no interior do bulbo for diferente da concentração de H^+ da solução, forma-se uma diferença de potencial medida.
 - Se a concentração de íons H^+ no interior for menor que no exterior a solução será ácida ($pH < 7$)
 - Se a concentração for = a solução será neutra ($pH = 7$) (não há diferença de potencial)
 - Se a concentração de H^+ for maior a solução será básica ($pH > 7$)



Medindo o pH

EQUIPAMENTOS

- pHmetro;
- mixer (caso específico de preparação de amostra).

MATERIAIS

- béquer 100 mL (para amostra e descanso do eletrodo em água destilada);
- peseta com água destilada;
- papel macio;

SOLUÇÕES

- **Soluções tampão:** soluções de ácidos ou bases fracos e seus sais, que não sofrem alterações na [] de H^+ quando é adicionado ácido ou base
 - Solução tampão pH = 7 e 4 (para soluções ácidas);
 - Solução tampão pH = 7 e 10 (para soluções básicas);
- **Solução de KCl** para efetuar a conexão elétrica entre o eletrodo e a solução da amostra; também é usada para imersão do eletrodo quando este é armazenado.



Medindo o pH

AMOSTRA:

- Amostra líquida - utilizar volume necessário para imersão do eletrodo na amostra (50 mL é suficiente, em béquer de 100 mL);
- Amostra sólida - pesar 10 g e diluir para 50-100 mL com água destilada, homogeneizar.

PROCEDIMENTO:

1. Ligar o pHmetro e esperar aquecer
2. Verificar os níveis de eletrólitos dentro dos eletrodos
3. Calibrar o pHmetro com os tampões (para soluções ácidas ou básicas)
4. Acertar as temperaturas, a amostra deve estar entre 15°C e 25°C;
5. Usar água destilada para lavar o eletrodo, antes de fazer qualquer medida e secar.
6. Mergulhar o eletrodo de vidro e o compensador de temperatura (haste de metal) na amostra;
7. Esperar até que o pH pare de oscilar e se estabilize;
8. Fazer a leitura do pH da amostra, com precisão de até 2 casas decimais
9. Entre uma amostra e outra lavar o eletrodo com água destilada e limpar com um papel absorvente macio.

A solução de KCl do eletrodo deve ficar 2cm acima do nível da solução da amostra.



Determinação de pH em diferentes tipos de alimentos

1. Produtos líquidos (xaropes, sucos, vinhos e bebidas em geral (sem gás) → leitura direta
2. Bebidas com gás carbônico (refrigerantes) - agitação prévia para retirar o gás (CO_2 forma ácido carbônico e baixa o pH)
3. Bebidas com polpa em suspensão - usar agitador magnético durante a análise
4. Produtos sólidos e secos (farinhas, pão, macarrão, biscoitos) - diluir em 10g/100ml de água → medir o pH do líquido sobrenadante após decantação
5. Produtos sólidos bastante úmidos (queijo fresco, carne) – macerados e homogeneizados → inserir o eletrodo diretamente na massa, tomar 3 leituras em pontos diferentes.



ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL (ATT)

Ácidos orgânicos nos alimentos – influenciam o sabor, odor, cor, estabilidade e manutenção da qualidade

Frutas de baixa acidez (maçã vermelha, banana) – 0,2 a 0,3%

Frutas ácidas (ameixa, tamarindo, limão) – 2 a 6%

Hortaliças (abóbora, brócolis) – 0,1 a 0,4%

Produtos de origem animal (marinhos, peixes, aves, carnes) – ao redor de 0,1 %

Nome	Fórmula	Ion	Nome do Ion	KI	pKI
Ác. Carbônico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	Bicarbonato	K ₁ = 4,6.10 ⁻⁷	6,34
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₂ ⁻²	Carbonato	K ₂ = 4,4.10 ⁻¹¹	10,36
Ác. Ascórbico	H ₂ C ₆ H ₆ O ₆	HC ₆ H ₆ O ₆ ⁻	Ascorbato	K ₁ = 7,9.10 ⁻⁵	4,10
Ác. Salicílico	C ₆ H ₄ (OH)COOH	C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	Salicilato	K ₁ = 3,24.10 ⁻³	3,49
Ác. Fosfórico	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	Fosfato 1	K ₁ = 7,5.10 ⁻³	2,12
Fosfato 1	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻²	Fosfato 2	K ₂ = 6,2.10 ⁻⁸	7,21
Fosfato 2	HPO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	Fosfato 3	K ₃ = 4,8.10 ⁻¹³	12,32
Amônia*	NH ₃	NH ₄ ⁺	Amoníaco	K ₁ = 1,76.10 ⁻⁵	4,75



Tipos de ácidos naturais em alimentos

Principais ácidos orgânicos em alimentos:

- **Ácido cítrico**: limão, laranja, figo, pêsego, pera, abacaxi, morango, tomate, goiaba, manga, carambola, pinha, mamão, maracujá, melão;
- **Ácido málico**: maçã, brócolis, ameixa, banana, caju;
- **Ácido oxálico**: espinafre
- **Ácido pirúvico**: cebola, alho
- **Ácido tartárico**: uva e tamarindo

Outros menos conhecidos mas de igual importância:

- isocítrico, fumárico, oxalacético e cetoglutárico



ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL (ATT)

- Os tampões naturais são encontrados na maioria das frutas e hortaliças, eles podem ser acidificados por ácidos orgânicos ou inorgânicos até que o sistema tampão esteja saturado sem mostrar qualquer variação no pH.
- Assim, a fim de se determinar a verdadeira acidez do fruto é necessário quantificar os ácidos presentes pela acidez titulável.
- Ex. Composição em ácidos orgânicos de cenoura.

Ácido Orgânico	Cenoura (% de AT)
Pirúvico	0,1
Glioxílico	0,1
Fumárico	0,4
Succínico	0,5
Oxaloacético	1,8
Málico	41,7
Cítrico	2,0
Isocítrico	53,4

Acidez Total Titulável (ATT) – Metodologia de Análise

- **EQUIPAMENTOS e VIDRARIAS:**

- Bureta de 500 ml graduada em 0,1 ml;
- Frasco Erlenmeyer de 250 ml;
- Pipeta volumétrica;
- Balança analítica e
- Medidor de pH.

- **REAGENTES:**

- NaOH – 0,1 N ou 1 N conforme a acidez da amostra
- indicador fenolftaleína.

Acidez Total Titulável (ATT) – Metodologia de Análise

PROCEDIMENTO:

- **Preparação da Amostra:** Pesar 10 g (ml) de suco ou polpa de fruta em Erlenmeyer → Acrescentar água destilada até o volume final de 50 ou 100 ml → Fazer a titulação com NaOH.
- **Titulação:** A titulação volumétrica pode ser usada se a amostra não for totalmente colorida, ou a titulação eletrométrica se for altamente colorida.
 - Titulação Volumétrica: Encher a bureta com NaOH 0,1 N → acrescentar à amostra 3 a 4 gotas de fenolftaleína → promover a titulação - Agitar o Erlenmeyer adicionando gota a gota o NaOH da bureta até a mudança de cor da solução para levemente **róseo**.
 - Titulação Eletrométrica: Colocar os eletrodos do medidor de pH na amostra → acrescentar água destilada, se necessário, para cobrir os eletrodos completamente → Acrescentar NaOH 0,1 N da bureta, agitando a amostra continuamente até alcançar o pH de 8,1.

Acidez Total Titulável (ATT) – Metodologia de Análise

CÁLCULO:

- Para uma amostra de 10 g (ml) multiplicar o volume de NaOH 0,1 N (ml) pelo fator apropriado de acordo com o ácido listado abaixo.
- TABELA 1. Fatores para álcali 0,1 N de ácidos orgânicos.

ÁCIDO	PESO MOLECULAR	FATOR ÁLCALI 0,1 N
Cítrico (anidro)	128,08	0,06404
Cítrico (hidratado)	210,14	0,07005
Acético	60,05	0,06005
Lático	90,08	0,09008
Málico	134,09	0,06705
Tartárico	150,09	0,07505

Cálculo da acidez

$$\text{Acidez \%} = V \times F(\text{soda}) \times F(\text{ácido}) \times 100 / P \times C$$

Onde: V = ml gasto de hidróxido de sódio 0,1N ou 0,01N

F (soda) = fator da solução de hidróxido de sódio

P = peso da amostra

F(ácido) = Fator de correção do ácido

C = fator de correção da soda em normalidade

(C = 10 para a solução de NaOH 0,1N; C = 100 para a solução de NaOH 0,01N)

Ex: V = 1,2 ml

Fc soda = 1,0058

Fc ácido málico = 0,06705

P = 10g de amostra

C = 10 da soda (fórmula do método do Adolfo Lutz)

ATT = 0,0809%

$$\text{Acidez \%} = \frac{1,2 \text{ ml} \times 1,0058 \times 0,06705 \times 100}{10 \times 10}$$

$$\text{Acidez \%} = 0,809\%$$


RATIO

PROPORÇÃO AÇÚCAR/ÁCIDO (SST/ATT)

- **Ratio ou Proporção açúcar/ácido:** é um importante parâmetro para se medir o grau de amadurecimento do fruto.
 - A proporção açúcar/ácido (ratio) pode ser acompanhada naturalmente à medida que os frutos vão amadurecendo, até o ponto onde os açúcares obtêm o máximo de aumento e os ácidos o máximo de redução possível.
 - parte do sabor apresentado por muitos frutos é a mistura das notas atribuídas ao sabor doce e ácido.
 - Há diferenças nas proporções açúcar/ácido entre variedades do mesmo produto e mesmo dentro da própria variedade cultivada em diferentes condições.

Cálculo do Ratio

$$\text{Ratio \%} = \text{SST/ATT}$$

Onde:

SST = Teor de Sólidos Solúveis Totais

ATT = Acidez Total Titulável

Ex. em uma laranja

SST = 10°Brix

ATT = 1%


$$\text{Ratio} = \frac{10}{1} = 10$$
$$\text{Ratio} = 10\%$$

OBS. O Ratio pode ser 10% ou 10/1, ou seja: 10 partes de sólidos solúveis para 1 parte de ácido.

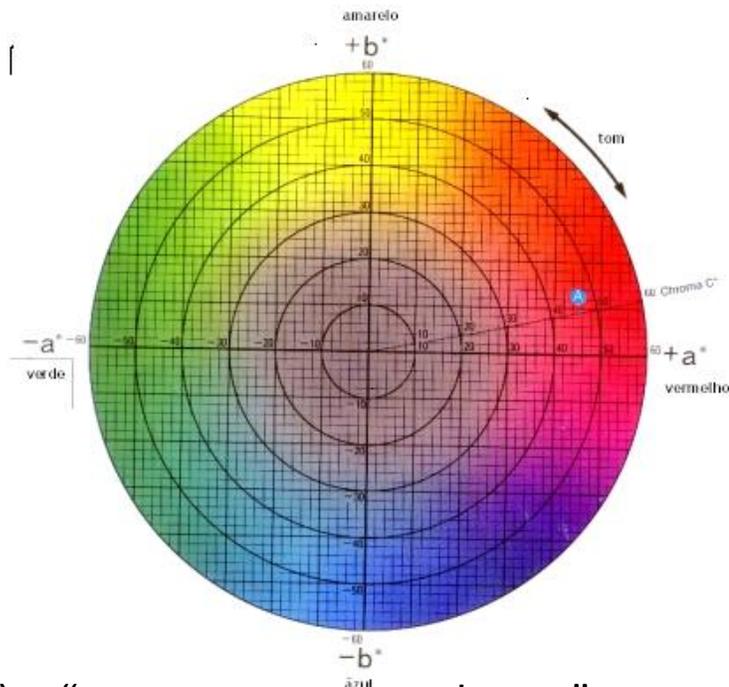
COR

- **Cor:** atributo de qualidade importante para frutos e hortaliças. Para produtos destinados ao mercado *in natura* a cor superficial é de importância primária.
- A determinação de cor está relacionada com o grau de amadurecimento do fruto ou o frescor de hortaliças.
 - Frutos quando verdes são associados com fruto insuficientemente maduro.
 - Ao contrário, verdor em hortaliças está relacionado com maciez, crocância, frescor.

Determinação da COR

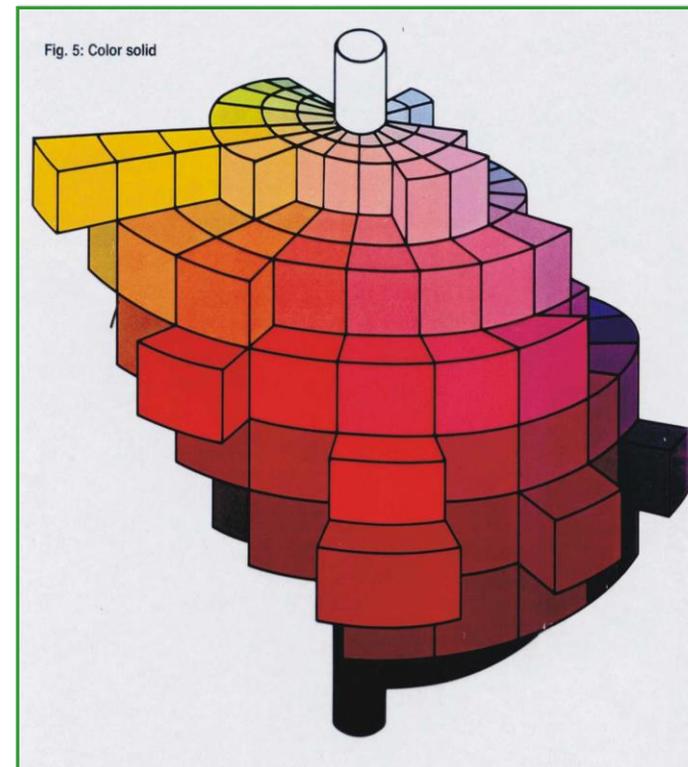
ELEMENTOS FORMADORES DA COR (MUNSELL, 1880 – 1920)

- **Tonalidade** (vermelho, azul, verde,...)
- **Croma / saturação** (pureza da cor, alta pureza = cor viva, baixa pureza = cor pastel)
- **Valor / luminosidade** (% da luz refletida na superfície, claro – escuro)



Hening (1978) – “opponent-process theory”

- Há resposta positiva à luz vermelha e negativa à luz verde. O mesmo acontece com as cores amarela (+) e azul (-)



Leo Hurvich (1981) - Todas as cores possíveis podem ser obtidas a partir de 6 cores básicas: vermelho, amarelo, verde, azul (cores cromáticas), branco e preto (cores acromáticas)

Determinação da cor em frutas

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA:

- fruta inteira: definir 3 diferentes pontos para cada amostra.
- amostra sólida: homogeneizar a amostra e preencher a placa até o opo.
- amostra líquida: homogeneizar a amostra e adicionar no tubo específico um volume suficiente para a leitura.

EQUIPAMENTO: colorímetro Minolta ou Hunter Lab

MATERIAIS E REAGENTES:

- álcool isopropílico;
- placa de Petri (para amostras em pó);
- suporte para tubo (para amostras líquidas);
- tubo (para amostras líquidas).



Determinação da cor em frutas

PROCEDIMENTO

Calibrar o aparelho

Usar a tecla COLOR para a exibição dos valores (L, a*, b*; hue e croma);

Aproximar o aparelho na posição vertical da amostra;

Apertar o botão de leitura. Repetir o procedimento para obter melhores resultados.

CÁLCULO

UTILIZAR O ESPAÇO DE CORES L* a* b*

$$\text{Croma} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

$$\hat{\text{Ângulo de tonalidade ab (HUE)}} = \tan^{-1}\left\{\frac{b^*}{a^*}\right\}$$

a* = valor da leitura no colorímetro

b* = valor da leitura no colorímetro



Aula Prática

Aula Prática: Avaliações físico-químicas de frutas e hortaliças

1. COLORAÇÃO

- Será avaliada em colorímetro Color-Meter-Minolta 200b. Tomar 1 fruta por grupo e realizar 2 leituras por fruta, em faces opostas. Anotar os valores de L, a^* e b^* e comparar com o Círculo de Cores.

2. TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS

- Será avaliado em refratômetros, manual e digital. Tomar 1 fruta por grupo. Espremer o suco da fruta e com auxílio de uma pipeta tomar uma gota do suco para realizar 2 medições por fruta. Os resultados serão expressos em °Brix.

Aula Prática: Avaliações físico-químicas de frutas e hortaliças

3. pH

- Espremer o suco de 1 laranja, medir o pH. Após, tomar 10 ml e completar para 100 ml com água destilada para avaliar a acidez titulável.

4. ACIDEZ TITULÁVEL

- Levar a solução anterior ao peagâmetro e titular com NaOH 0,1N, sob agitação magnética até o pH atingir 8,2. Anotar o volume gasto de NaOH na bureta e fazer os cálculos. Os resultados serão expressos em % de ácido presente na fruta (p/ laranja é ácido cítrico).

$$\text{Acidez \%} = V \times F(\text{soda}) \times F(\text{ácido}) \times 100 / P \times C$$

Onde: V = ml gasto de hidróxido de sódio 0,1N ou 0,01N

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = peso da amostra

C = fator de correção da soda em normalidade

(c = 10 para a solução de NaOH 0,1N; c = 100 para a solução de NaOH 0,01N)

Aula Prática: Avaliações físico-químicas de frutas e hortaliças

5. RATIO

É o cálculo da relação entre o teor de sólidos solúveis e acidez titulável.

$$\text{Ratio} = \frac{\text{Teor sólidos solúveis}}{\text{Acidez titulável}}$$