



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS
EMPREGADOS EM ANÁLISES FISCAIS PARA
AMOSTRAS DE QUEIJO TIPO MUSSARELA DO ESTADO
DE MINAS GERAIS:**

**VIABILIDADE DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
INFRA-VERMELHO PRÓXIMO**

Breno Wilker de Souza Pereira

**Belo Horizonte - MG
2010**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS
EMPREGADOS EM ANÁLISES FISCAIS PARA
AMOSTRAS DE QUEIJO TIPO MUSSARELA DO ESTADO
DE MINAS GERAIS:**

**VIABILIDADE DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
INFRA-VERMELHO PRÓXIMO**

Breno Wilker de Souza Pereira

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG, como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza (orientador)

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Prof. Dr. Cleverson Fernandes Garcia

Monografia aprovada em 01 de julho de 2010.

**Belo Horizonte - MG
2010**

AGRADECIMENTOS

Ao

Instituto Mineiro de Agropecuária, que apoiou este trabalho e proporcionou toda infra-estrutura necessária para a realização do mesmo.

Ao

professor Patterson Patrício de Souza, que dedicou-se ao meu auxílio no presente trabalho e contribuiu para a minha formação profissional e moral.

Aos

meus amigos, tanto aqueles da faculdade quanto aos de fora da faculdade, que foram tão importantes nessa jornada para a conclusão do curso de graduação.

À

minha querida namorada Tatyane de Souza, que tanto me apoiou e me compreendeu nos momentos mais difíceis, nos quais mais precisava da ajuda de alguém.

Aos

meus pais, que foram sempre maravilhosos em toda a minha criação e que apoiaram e foram sempre pacientes durante toda a minha graduação.

“Nós geralmente descobrimos o que fazer percebendo aquilo que não devemos fazer. E provavelmente aquele que nunca cometeu um erro nunca fez uma descoberta”.

Samuel Smiles

“Aquele que conhece os outros é sábio, aquele que se conhece a si próprio é iluminado”.

Lao-Tsé

“A inspiração existe, porém tenho que encontrá-la trabalhando”.

Pablo Picasso

RESUMO

Dentre todos os produtos derivados do leite, o queijo tipo mussarela se apresenta como um dos mais consumidos mundialmente. Isso ocorre por este apresentar características específicas, tais como facilidade de fatiamento e derretimento.

Nessas condições, é fundamental que ocorra uma fiscalização efetiva junto aos produtores, de modo que seja garantida a qualidade dos queijos disponíveis no mercado. Para tal, existem uma série de parâmetros (físico-químicos e microbiológicos) a serem avaliados para averiguarem essa qualidade, assim como existem alguns órgãos responsáveis por executarem essas análises.

No estado de Minas Gerais, o principal órgão responsável por avaliar produtos agropecuários é o Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), que dispõe de métodos amparados pela legislação para testar diversos aspectos nesses produtos alimentícios.

No caso específico do queijo tipo mussarela, alguns dos métodos validados e utilizados atualmente são muito onerosos, lentos e demandam por analistas altamente treinados. Com o intuito de contornar essa situação, o presente trabalho propõe uma nova técnica de análise utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) para avaliar alguns parâmetros exigidos por lei.

Os resultados encontrados utilizando a técnica NIR se apresentaram mais precisos que utilizando os métodos convencionais (métodos oficiais fiscais), além de estarem sempre coerentes com os valores de referência, portanto esta técnica, que é mais rápida e barata, apresenta um futuro promissor em análise de alimentos.

Palavras-chave: queijo mussarela; parâmetros para análise de queijos tipo mussarela; métodos oficiais fiscais; Instituto Mineiro de Agropecuária - IMA; Espectroscopia de Infravermelho Próximo – NIR.

ABSTRACT

Among all products derived from milk, mozzarella cheese is presented as one of the most consumed worldwide. This is because it presents specific characteristics such as ease of slicing and melting.

Under these conditions, it is essential that an effective monitoring occurs to the producers, so it is guaranteed the quality of cheeses available. To this end, there are a number of parameters (physico-chemical and microbiological) to be evaluated as to whether this quality, as there are some bodies that perform these tests.

In the state of Minas Gerais, the main agency responsible for assessing agricultural products is the Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), which has supported the legislation methods to test various aspects of these food products.

In the specific case of mozzarella cheese, and some of validated methods currently used are very costly, slow and require highly trained analysts. Aiming to overcome this situation, this paper proposes a new analysis technique using Near Infrared Spectroscopy (NIR) in order to evaluate some parameters required by law.

The results using the NIR technique is presented more precise and accurate than using conventional methods (fiscals officials methods), and are always consistent with the reference values, therefore this technique, which is faster and cheaper, has a promising future in food analysis.

Keywords: mozzarella cheese; parameters for analysis of mozzarella cheese; tax official methods; Instituto Mineiro de Agropecuária - IMA; Near Infrared Spectroscopy - NIR.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária	Pág.
IMA	- Instituto Mineiro de Agropecuária	03
NIR	- Infravermelho Próximo	04
UV-VIS	- Ultravioleta e Visível	07

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	Pág.
Figura 1 - Butirômetro utilizado para determinação de gordura	04
Figura 2 - Bloco digestor de proteína	05
Figura 3 - Estufa utilizada na determinação de umidade e extrato seco	06
Figura 4 - Mufla utilizada na determinação de cinzas	06
Figura 5 - pHmetro digital	07
Figura 6 - Diferentes tipos de vibração para a molécula de água	10
Figura 7 - Esquema de medida por reflectância difusa	11
Figura 8 - Espectro para lactose diluída	18
Figura 9 - Espectro para lactose em pó	18
Figura 10 - Espectro para farelo de soja diluída	18
Figura 11 - Espectro para farelo de soja pó	18
Figura 12 - Espectro para tocinho	19
Figura 13 - Espectro para tocinho desidratado	19
Figura 14 - Espectro para bacon	19
Figura 15 - Espectro para bacon desidratado	19
Figura 16 - Espectro 01 para a amostra 0196	22
Figura 17 - Espectro 02 para a amostra 0196	22
Figura 18 - Espectro 03 para a amostra 0196	23
Figura 19 - Espectro 04 para a amostra 0196	23
Figura 20 - Espectro 05 para a amostra 0196	23
Figura 21 - Espectro 06 para a amostra 0196	23
Figura 22 - Espectro 07 para a amostra 0196	23
Figura 23 - Espectro 08 para a amostra 0196	25
Figura 24 - Espectro 09 para a amostra 0196	25
Figura 25 - Espectro 10 para a amostra 0196	25
Figura 26 - Espectro 11 para a amostra 0196	25
Figura 27 - Espectro para a amostra 0056	26
Figura 28 - Espectro para a amostra 0152	26
Figura 29 - Espectro para a amostra 0154	27
Figura 30 - Espectro para a amostra 0169	27

LISTA DE TABELAS E QUADROS

	Pág.
Tabela 1 - Comparativo de tempo, vidrarias, reagentes e custos para ambos os métodos	14
Tabela 2 - Descrição do Método A	16
Tabela 3 - Parâmetros analisados a partir do Método A	16
Tabela 4 - Valores dos parâmetros analisados para as amostras do banco de dados	17
Tabela 5 - Resultados de repetibilidade para o método convencional	21
Tabela 6 - Resultados de repetibilidade para o método NIR	22
Tabela 7 - Resultados de reprodutibilidade para o método convencional	24
Tabela 8 - Resultados de reprodutibilidade para o método NIR	24
Tabela 9 - Resultados de Umidade e Extrato Seco para as outras amostras	26
Tabela 10 - Resultados de Gordura Úmida para as outras amostras	26
Tabela 11 - Comparativo de resultados para o teste de Repetibilidade referente à amostra 0196, com execução em 10/05/2010	27
Tabela 12 - Comparativo de resultados para o teste de Reprodutibilidade referente à amostra 0196, com execução em 10, 11, 12, 13 e 14/05/2010	28
Tabela 13 - Comparativo de resultados para as amostras 0056, 0152, 0154 e 0169	29

SUMÁRIO

	Pág.	
1	INTRODUÇÃO	01
1.1	OBJETIVOS	01
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	02
2.1	CONCEITOS INTRODUTÓRIOS	02
2.1.1	Parâmetros exigidos em análises de produtos lácteos	02
2.1.2	Queijo tipo Mussarela	03
2.1.3	Parâmetros exigidos em análises específicas para queijos	03
2.1.4	Análises realizadas pelo Instituto Mineiro de Agropecuária - IMA em queijos tipo Mussarela	04
2.2	TÉCNICA UTILIZADA NO PRESENTE TRABALHO	07
2.2.1	Justificativa para o uso do infravermelho próximo	07
2.2.2	Princípios da espectroscopia NIR	08
2.2.3	Espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa	10
2.2.4	Aplicações da espectroscopia NIR	11
2.3	PROPOSTA ALTERNATIVA DE ANÁLISE PARA ALGUNS PARÂMETROS	12
2.3.1	Descrição da proposta de análise do presente trabalho	12
2.3.2	Comparativo de tempo e custos	13
3	METODOLOGIA	15
3.1	DESCRIÇÃO DO MÉTODO	15
3.1.1	Recebimento e preparo da amostra	15
3.1.2	Método desenvolvido para análise	15
3.2	DETERMINAÇÃO DAS REGIÕES DE ABSORÇÃO PARA CADA PARÂMETRO ANALISADO	18
4	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	21
4.1	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	21
4.1.1	Resultados para os testes de repetibilidade e reprodutibilidade	21
4.1.2	Resultados para as demais amostras analisadas	25
4.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS	27
4.2.1	Comparativo de resultados e discussão dos mesmos para todas as análises executadas	27
5	CONCLUSÃO	30
6	REFERÊNCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

O queijo é um dos principais constituintes da alimentação humana desde 7000 a.C, quando começou a ser produzido na região localizada entre os rios Tigres e Eufrates (Woodcock, Fagan et al., 2008). Desde então, novos tipos e novas técnicas de produção foram desenvolvidas para atender o gosto de milhões de consumidores, pois globalmente, o queijo representa cerca de 30% das vendas totais de produtos lácteos, com previsão do crescimento de vendas de 9,8% entre 2003 e 2007 (Woodcock, Fagan et al., 2008), sendo que a tendência atual de pesquisa das indústrias é de elaborar novos métodos para o tratamento da matéria-prima, das quais se possam obter os maiores benefícios. O produtor de queijos deve procurar que este seja comestível, aceitável e que constitua um alimento nutritivo e livre de contaminação por microrganismos indesejáveis (Queijos no Brasil, 2010).

O leite destinado à fabricação de queijos deve apresentar características que objetivam a uniformização do produto final. A porcentagem de gordura é variável para cada tipo de queijo, por isso, torna-se necessária a padronização da mesma no leite visando atender os padrões tecnológicos dos queijos (Queijos no Brasil, 2010).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar uma metodologia alternativa no processo de determinação de alguns parâmetros físico-químicos em análises de queijo tipo mussarela no estado de Minas Gerais.

É fundamental que tais análises sejam executadas de forma mais rápida e econômica que no método convencional até então adotado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

2.1.1 Parâmetros exigidos em análises de produtos lácteos

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), as características físicas e químicas de produtos alimentícios foram tradicionalmente determinadas por diferentes propriedades físico-químicas, que, de maneira geral para produtos lácteos, são:

- Acidez total
- Acidez em ácido láctico
- Açúcares redutores em lactose
- Água oxigenada / Peróxido de hidrogênio
- Presença de amido
- Presença de antibióticos
- Determinação de caseína
- Determinação de cloretos (NaCl)
- Determinação de cloro e hipocloritos
- Corretivos de acidez / substâncias neutralizantes
- Densidade 15°C
- Estabilidade ao etanol
- Extrato seco desengordurado
- Extrato seco total
- Determinação de fosfatase
- Gordura total hidrólise ácida (lipídios)
- Gordura total por Butirômetro
- Insolúveis totais em éter (para manteigas e margarinas)
- Índice de peróxidos (para manteigas)
- Matéria lipídica no extrato seco
- Determinação de peroxidase
- Prova de Reconstituição (para leite em pó e leites evaporados)
- pH

- pH em matéria não graxa
- Teor de proteína Kjeldahl (protídios)
- Relação umidade / proteína
- Resíduo mineral fixo (cinzas)
- Sólidos não gordurosos
- Volume medido
- Umidade e voláteis

De todos os parâmetros relacionados acima, apenas alguns são específicos para o queijo, e serão, por consequência, explicados posteriormente.

2.1.2 Queijo tipo Mussarela

O queijo tipo Mussarela é um queijo de massa filada, de origem italiana, porém conhecido, produzido, apreciado e consumido no mundo todo, especialmente no Brasil, onde se destaca como sendo o segundo queijo mais fabricado, representando cerca de 20 % da produção total de queijos. A maior utilização e consumo do queijo Mussarela estão relacionados à sua presença como ingrediente para a confecção de inúmeros pratos quentes, sanduíches, pizzas, entre outros alimentos, que visam explorar as suas propriedades para fatiamento e a sua facilidade de derretimento (Queijos no Brasil, 2010).

2.1.3 Parâmetros exigidos em análises específicas para queijos

No caso específico do queijo, os principais parâmetros analisados envolvem métodos para determinação de pH, teor de gordura, frações protéicas, ácidos graxos voláteis, ácidos orgânicos, e porcentagem de umidade e extrato seco total (Woodcock, Fagan et al., 2008). Portanto, essa série de parâmetros físico-químicos deve ser levada em consideração para a aprovação do alimento e sua posterior inserção no mercado consumidor. Para avaliar tais parâmetros, é de responsabilidade dos órgãos regulamentadores determinar quais as análises devem ser feitas para um determinado alimento (Anvisa, 2010). No Brasil, estas análises devem:

- obedecer às exigências do Ministério da Saúde
- estar de acordo com Programas de Garantia da Qualidade dos laboratórios com comprovação documentada
- seguir metodologias oficiais aceitas internacionalmente
- atender todos os tipos de diligências brasileiras

Todos estes rigorosos parâmetros atestam a credibilidade dos resultados.

2.1.4 Análises realizadas pelo Instituto Mineiro de Agropecuária – IMA em queijos tipo mussarela

O Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), órgão estadual responsável por monitorar e fiscalizar vários produtos alimentícios de origem animal e vegetal, e local de execução do presente trabalho determina para o queijo mussarela algumas análises em particular (Rodriguez-Saona, Koca et al., 2006). Tais análises são descritas abaixo:

- Determinação de gordura

Para determinação do teor de gordura, amostras com massa entre 1,3 e 1,4 g foram moídas, homogeneizadas e pesadas diretamente em butirômetro de Van Gulik, especial para queijo, e devidamente preenchido com 18 mL de H_2SO_4 ($d=1,605\text{ g/cm}^3$). Feito isso, adiciona-se 1mL de álcool isoamílico e coloca-se o conteúdo para agitação moderada e, por fim, deixa-o em banho-maria a $65\text{ }^\circ\text{C}$, até total dissolução da amostra. Após isso, os butirômetros são então levados para centrifuga por 5 min. O volume de gordura é medido diretamente na escala do butirômetro, e expresso em porcentagem.



Figura 1: Butirômetro utilizado para determinação de gordura.

- Determinação de proteína

O conteúdo de nitrogênio total dos queijos é determinado empregando-se o método micro-Kjedahl, compreendendo fases de digestão, destilação e titulação.

Na etapa de digestão, 0,1 g de queijo são pesados em tubos micro Kjedahl e adicionado de 0,5 g de catalisador (sulfato cúprico e sulfato de potássio) e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, a amostra é digerida por 1 h a temperatura de 250 °C e mais 1 h a 350 °C, permanecendo na temperatura de 400 °C até finalização da digestão. Decorrido este tempo, esfria-se o tubo e adicionaram-se 10 mL de água destilada para iniciar a destilação.

Para destilação, o tubo de micro-Kjedahl com o conteúdo digerido é adaptado ao sistema, neutralizando-se com aproximadamente 30 mL de NaOH 30%. O destilado é então recolhido em erlenmeyer de 250 mL, contendo 10 mL de ácido bórico 4% (m/V).

Finalmente, a titulação é realizada com H_2SO_4 0,01 mol L^{-1} , na presença de indicador misto, composto por vermelho de metila e azul de metileno. O volume gasto será utilizado para cálculo de % de nitrogênio total contido nas amostras de queijo e convertido a % de proteína utilizando-se o fator 6,38 (fator de conversão de nitrogênio para proteína de leite e produtos lácteos).



Figura 2: Bloco digestor de proteína

- Determinação de extrato seco e umidade

O teor de extrato seco total é obtido gravimetricamente, utilizando estufa convencional, enquanto que o teor umidade será determinado por

diferença. Para tal, 3 g de amostra de queijo foram colocadas em placa de Petri contendo areia purificada, sistema este previamente seco e tarado. Após homogeneização, a amostra é colocada em estufa a 102 °C por 2 h. Em seguida as placas serão transferidas para dessecadores para resfriamento e pesagem. Feito isso, as placas voltam para a estufa, onde repetem o ciclo descrito anteriormente (porém com secagens de 1 hora) até que as mesmas assumam peso constante.



Figura 3: Estufa utilizada na determinação de umidade e extrato seco

- Determinação de cinzas

O conteúdo de cinzas dos queijos é determinado a partir de 2 g da amostra, as quais são pesadas diretamente em cadinho de porcelana previamente tarado. Em seguida, carboniza-se a amostra em chapa aquecedora, de modo a se evitar o espalhamento e a perda da gordura. Finalmente, a amostra será colocada em mufla a 550 °C por intervalos de 1h, sendo transferidos para dessecadores para resfriamento e pesagem. Esse processo se repetirá até que a amostra atinja peso constante.



Figura 4: Mufla utilizada na determinação de cinzas

- Determinação do pH

Em um béquer de 50 mL pesa-se 20 g da amostra triturada de queijo, adicionando em seguida 20 mL de água destilada. Após homogeneização o pH foi medido diretamente, utilizando-se pHmetro digital.



Figura 5: pHmetro digital

Esses métodos podem gerar um de trabalho intensivo e altamente caro, além de demandarem por analistas muito bem treinados (Woodcock, Fagan et al., 2008). Portanto, estas técnicas não são suficientemente eficazes para satisfazer as necessidades atuais da indústria de alimentos. Além disso, o aumento da concorrência dentro do setor alimentício, juntamente com as margens de lucro mais estreitas têm aumentado a necessidade de melhorar a eficiência da linha de produção, com redução de desperdícios e trabalho desnecessário (Woodcock, Fagan et al., 2008).

Então, além da necessidade do aumento da eficiência, há uma emergente necessidade de processamento de alimentos de modo que as análises verifiquem os principais componentes e parâmetros de qualidade, e em tempo real. O potencial de técnicas como espectroscopia de infravermelho, aliado a uma visão computacional para cumprir essas necessidades estão sendo analisados (Woodcock, Fagan et al., 2008).

2.2 TÉCNICA UTILIZADA NO PRESENTE TRABALHO

2.2.1 Justificativa para o uso do infravermelho próximo

Os problemas acima listados e relacionados à demora e ao custo das análises de queijos não são características da técnica de espectroscopia de infravermelho, sendo que o infravermelho próximo, visível (VIS-NIR) pode ser usado com baixo custo e como método rápido, fornecendo resultados de vários parâmetros simultaneamente, e em poucos minutos. Por conseguinte, uma enorme quantidade de tempo e dinheiro poderiam ser economizadas e resultados mais confiáveis poderiam ser conseguidos, se esta técnica for utilizada (Rodriguez-Saona, Koca et al., 2006).

A espectroscopia NIR tem se mostrado uma técnica útil para quantificação direta, rápida e não destrutiva dos principais componentes do queijo (Rodriguez-Saona, Koca et al., 2006). Nos últimos anos, o NIR tem se tornado popular para controle de processos em muitas indústrias, em parte devido à relativa simplicidade dos equipamentos necessários para gravar um espectro. Ele foi avaliado como um método para medições rápidas de umidade, proteína, gordura, lactose e outros constituintes em produtos lácteos, incluindo soro de leite em pó, manteiga e queijos (Rodriguez-Saona, Koca et al., 2006). Além disso, os coeficientes de absorção relativamente baixos exibidos por muitas espécies na região NIR implica que as amostras podem frequentemente ser analisada diretamente, sem a necessidade de diluição (Rodriguez-Saona, Koca et al., 2006).

2.2.2 Princípios da espectroscopia NIR

O NIR corresponde a região do espectro eletromagnético que vai de 12800 a 4000 cm^{-1} (Rocha, 2007). Durante o desenvolvimento do NIR, as medidas inicialmente eram realizadas com fotômetros e espectrofotômetros dispersivos, baseados em arranjos ópticos com filtros e redes de difração, respectivamente, com configurações semelhantes às utilizadas em espectrofotômetros que trabalham na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), ou mesmo em equipamentos que possuíam fonte e detectores que se estendiam até essa região. Atualmente, devido ao reconhecimento do potencial da aplicação do NIR, principalmente para análises quantitativas, equipamentos modernos, em sua maioria interferômetros com transformada de Fourier, vêm sendo desenvolvidos especificamente para análises nesta

região e já se encontram disponíveis com acessórios para análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas (Rocha, 2007).

Diferentes ligações moleculares absorvem em número de onda específico na região do infravermelho, e possui uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital. Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Se, em um sistema, há " N " átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá " $3N$ " graus de liberdade (Rocha, 2007).

Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia, apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro. Além das frequências associadas às vibrações normais, frequências adicionais podem aparecer no espectro, resultantes dos seguintes fatores: (Rocha, 2007)

- Sobretons - bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja X o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de $2X$, $3X$, etc.
- Bandas de combinação - são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam a e b valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $(a + b)$, $(a - b)$, $(a + 2b)$, etc.

As atividades dos sobretons e das bandas de combinação podem ser deduzidas pela teoria de grupos. Em todos os casos, as intensidades dessas bandas serão menores quando comparadas com as dos modos normais. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular, podendo ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no

plano ou fora do plano. Os tipos de vibração para a molécula de água são mostrados na figura 1 (Rocha, 2007).

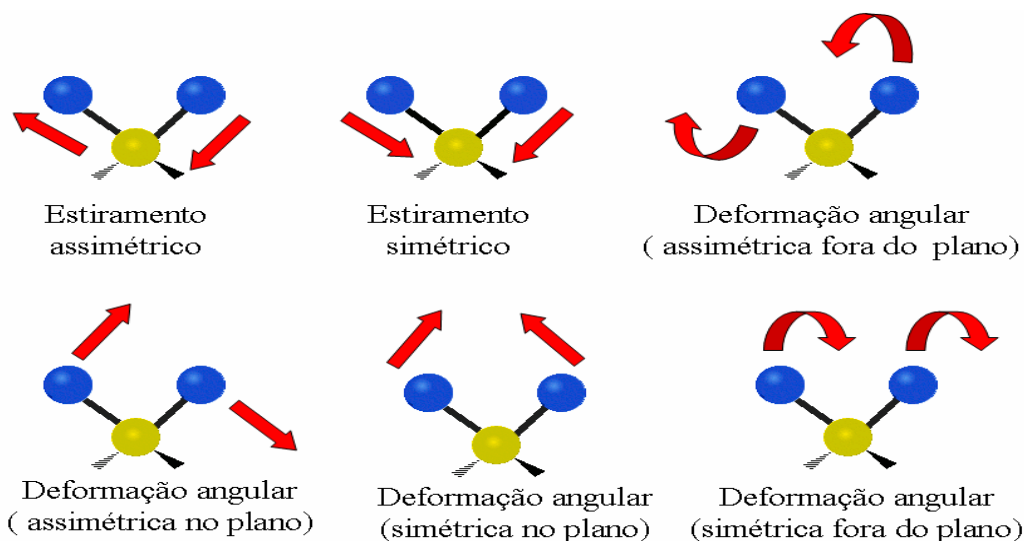


Figura 6: Diferentes tipos de vibração para a molécula de água.

Considerando a energia da radiação eletromagnética na faixa do NIR, essa possui energia suficiente para excitar sobretons e combinações de vibrações moleculares a altos níveis de energia. Logo é usada na medida quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O (Rocha, 2007).

Porém, uma desvantagem da técnica, é provavelmente, a baixa sensibilidade a constituintes menores em uma determinada amostra (Rodríguez-Saona, Koca et al., 2006).

2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por Reflectância Difusa

Na espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo, a amostra sólida finamente moída é irradiada com uma ou mais bandas estreitas de radiação com comprimento de onda na faixa do NIR (12800 – 4000 cm^{-1}) (Rocha, 2007).

Ocorre reflectância difusa, na qual a radiação penetra na camada superficial das partículas, excita modos vibracionais da molécula do analito e é, então, espalhada em todas as direções. Um espectro de reflectância que depende da composição da amostra é, assim, produzido. Instrumentos para medidas de reflectância difusa estão disponíveis, podendo ser desde fotômetros de filtro até equipamentos baseados na transformada de Fourier.

Normalmente, as medidas de reflectância difusa são feitas em dois ou mais comprimentos de onda para cada espécie de analito que está sendo determinada. A figura 2 mostra um esquema de uma medida por reflectância difusa utilizando esfera de integração (Rocha, 2007).

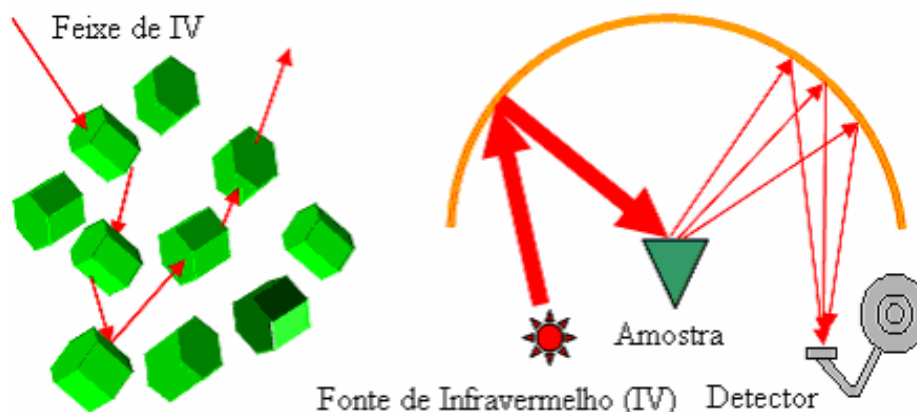


Figura 7: Esquema de medida por reflectância difusa.

As paredes internas da esfera de integração da figura 2, que circundam a amostra, são recobertas com um material que reflete a radiação difusamente de modo quase perfeito, como sulfato de bário. A radiação refletida pela amostra chega aos detectores após múltiplas reflexões nas paredes da esfera. Isto faz com que a esfera seja iluminada uniformemente, de modo que a posição do detector não seja crítica, contudo, uma vez que a radiação difusa se espalha por toda a esfera, a intensidade do sinal registrada pelo detector é menor que os obtidos por outros acessórios em que a radiação chega diretamente no detector (Rocha, 2007).

2.2.4 Aplicações da espectroscopia NIR

As primeiras aplicações analíticas desta técnica ocorreram no final da década de 50, sendo que a primeira aplicação importante foi na década de 60, quando Karl Norris iniciou o seu emprego no estudo de matrizes complexas de origem natural, como, produtos agroindustriais (Simoes, 2008). A partir deste momento, o interesse pela espectrometria NIR cresceu notavelmente e esta técnica foi reconhecida como uma poderosa ferramenta para análises quantitativas e qualitativas de parâmetros químicos e físicos. Sua propagação nos vários ramos da indústria pode ser

atribuída principalmente a sua habilidade para processar amostras sólidas com mínima ou nenhuma manipulação analítica e a sua compatibilidade com sondas de fibra óptica como transmissores de sinais, os quais permitem análises *in situ* e *on line* (Simoes, 2008).

Por essas características, o uso da espectrometria NIR atualmente é uma realidade nos mais variados setores da cadeia produtiva, sendo empregada diretamente na linha de produção, no controle de qualidade de matérias primas e produtos, podendo ser aplicada às amostras dos mais variados tipos, tais como produtos da indústria de fármacos, de polímeros, de produtos petroquímicos, agrícolas em geral e produtos alimentícios (Simoes, 2008).

De modo mais específico, talvez a principal aplicação do infravermelho seja a análise quantitativa de misturas de compostos. Como o valor de absorbância de uma banda de absorção é proporcional a concentração do componente, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (absorbância X concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão. No entanto, quanto mais complexa é a amostra, ou seja, quanto maior o número de espécies presentes na matriz, mais difícil se torna a construção de uma calibração univariada confiável, sendo necessário lançar mão de cálculos estatísticos mais complexos, que permitam a utilização de vários comprimentos de onda para determinação de uma única propriedade, obtendo-se, assim, uma calibração multivariada (Karoui, Mouazen et al., 2006).

2.3 PROPOSTA ALTERNATIVA DE ANÁLISE PARA ALGUNS PARÂMETROS

2.3.1 Descrição da proposta de análise do presente trabalho

Como visto em itens apresentados anteriormente, os métodos convencionais / oficiais (“métodos de bancada”) para análises de parâmetros fiscais em queijos tipo mussarela são onerosos e demandam muito tempo. Portanto, o objetivo do presente trabalho é determinar um

método alternativo para quantificar tais parâmetros, de modo mais barato e rápido.

Para isso, o Instituto Mineiro de Agropecuária dispõe a cerca de três anos de um equipamento de Infravermelho com Transformada de Fourier, e se o mesmo for utilizado em comprimentos de onda na região do visível e infravermelho próximo, pode gerar dados rápidos e precisos para as análises desejadas.

Com o intuito de comprovar a eficiência deste equipamento, este trabalho irá comparar os resultados por ele obtidos e os obtidos pelo método convencional para três parâmetros básicos neste tipo de análise:

- Teor de gordura
- Porcentagem de umidade
- Porcentagem de extrato seco

De posse de todos os resultados, será avaliada a eficiência da técnica NIR, e caso essa seja comprovada, alguns parâmetros de confiabilidade, tais como repetibilidade e reprodutibilidade também serão analisados.

2.3.2 Comparativo de tempo e custos

Como justificativa para a execução deste trabalho, uma tabela comparativa de tempo e custos em ambos os métodos (método convencional e utilizando a técnica NIR) foi montada e apresentada a seguir, lembrando que em ambos os casos, as amostras já estariam prontas para análise.

Como irá se perceber através desta tabela, as análises utilizando a técnica NIR são vantajosas em todos os sentidos comparados, sendo assim, plausíveis.

Tabela 1: Comparativo de tempo, vidrarias, reagentes e custos para ambos os métodos

TEMPO GASTO PARA ANÁLISE DE 10 AMOSTRAS				
	Método Convencional		Técnica NIR	
	Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco	Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco
Preparo da amostra	40 min.	60 min.	–	–
Análise da amostra	150 min.	Cerca de 3 dias.	5 min.	
Divulgação dos Resultados	Imediato	Cerca de 30 minutos para cálculos	Imediato	
VIDRARIAS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE 10 AMOSTRAS				
Método Convencional		Técnica NIR		
Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco	Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco	
10 butirômetros	10 Placas de Petri	10 Placas de Petri específicas para o NIR		
180 mL de H ₂ SO ₄	10 Bastões de vidro			
10 mL de Álcool Isoamílico	250g - areia purificada			
02 Banhos-maria	Estufa			
CUSTOS PARA ANÁLISE DE DEZ AMOSTRAS				
	Método Convencional		Técnica NIR	
	Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco	Teor de gordura	Porcentagem de umidade e extrato seco
Reagentes, materiais, vidrarias	Butirômetros (R\$300,00) + H ₂ SO ₄ e álcool isoamílico	Areia purificada (R\$325,00) + Placas de Petri e Bastões de Vidro	Placas de Petri para NIR	
Consumo de energia elétrica	Uso de centrífugas	Uso de resistências em estufas	Uso de equipamentos de baixo consumo	
Custo do analista	R\$48,00	R\$380,00	R\$7,50	R\$7,50

Obs.: O valor gasto com o analista equivale à R\$ 15,00/hora.

3 METODOLOGIA

3.1 DESCRIÇÃO DO MÉTODO

3.1.1 Recebimento e preparo da amostra

A amostra a ser analisada através da técnica NIR passou pelos mesmos procedimentos de coleta, recebimento, armazenamento e preparo que as demais amostras a ser analisadas pelos métodos convencionais passaram. Isso significa que todas as amostras recebidas pelo IMA são amostras fiscais (logo seus resultados requerem confiabilidade e segurança), devidamente numeradas e armazenadas em geladeiras próprias, desde o dia do recebimento até o dia da análise.

No que se refere ao processamento da amostra, são retirados pedaços que representem toda a superfície da mesma, e estes são levados a trituradores que reduziram a espessura do queijo a grânulos pequenos (é importante lembrar que não deve ocorrer o contato direto da pele com as amostra, sendo necessário que todo o procedimento aconteça com o auxílio de luvas descartáveis). A partir daí, todas as amostras são armazenadas em recipientes individualizados e devidamente fechados, sendo importante que as análises comecem imediatamente após o preparo.

Feito isso, distribui-se o queijo por toda a Placa de Petri específica para o equipamento NIR, de modo que o fundo da mesma esteja totalmente recoberto. Assim, a amostra já se encontra pronta para análise.

3.1.2 Método desenvolvido para análise

O estudo foi realizado em um espectrômetro PERKIN ELMER PRECISELY, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR. Para determinar os resultados de uma amostra, é necessário que no equipamento se tenha um banco de dados contendo todos os valores de referência (valores obtidos pelo método convencional) e os espectros associados a cada uma dessas amostras. Assim o aparelho faz uma relação valor/espectro e pode então

predizer novos valores para aqueles queijos em que se tenha apenas o espectro.

O método desenvolvido no equipamento para a execução do trabalho recebeu o nome de Método A, e seus parâmetros foram determinados a partir de correlações explicadas no item 3.2. Suas descrições foram apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 2: Descrição do Método A

Método	Amostra	Analista	Número de parâmetros	Número de amostras no banco de dados	Quantificação do parâmetro
A	Queijo Mussarela	Breno Wilker	5	34	A partir da altura máxima

Os parâmetros analisados, bem como seus aspectos de calibração estão na tabela a seguir:

Tabela 3: Parâmetros analisados a partir do Método A

Parâmetro	Faixa de λ (cm^{-1})	Erro médio associado às predições
Umidade	5299,75 a 5020,15	2,67
Extrato Seco	7219,14 a 6727,96	2,74
Gordura Úmida 1	4370,28 a 4226,70	2,71
Gordura Úmida 2	5851,39 a 5609,07	2,74
Gordura Úmida 3	8345,09 a 8178,84	2,73

Como se pode perceber, para determinar o teor de gordura presente na amostra, verificou-se a possibilidade de utilização de três regiões diferentes do espectro. Esse aspecto será explicado posteriormente.

Por fim, deve-se então ser apresentada uma tabela contendo todos os valores de referência (determinados a partir do método convencional) para os parâmetros analisados neste trabalho das 34 amostras presentes no banco de dados. Tal tabela constará apenas com caráter informativo.

Tabela 4: Valores dos parâmetros analisados para as amostras do banco de dados

Amostra	Umidade	Extrato seco	Gordura 1	Gordura 2	Gordura 3
000409	47.60 g/100g	52.40 g/100g	21.48 g/100g	21.48 g/100g	21.48 g/100g
001409	47.32 g/100g	52.68 g/100g	21.65 g/100g	21.65 g/100g	21.65 g/100g
003609	49.56 g/100g	50.44 g/100g	23.40 g/100g	23.40 g/100g	23.40 g/100g
004409	49.81 g/100g	50.19 g/100g	21.91 g/100g	21.91 g/100g	21.91 g/100g
005409	45.72 g/100g	54.28 g/100g	23.46 g/100g	23.46 g/100g	23.46 g/100g
005609	48.68 g/100g	51.32 g/100g	24.63 g/100g	24.63 g/100g	24.63 g/100g
013409	43.64 g/100g	56.36 g/100g	25.85 g/100g	25.85 g/100g	25.85 g/100g
013809	44.79 g/100g	55.21 g/100g	26.07 g/100g	26.07 g/100g	26.07 g/100g
015609	47.64 g/100g	52.36 g/100g	27.76 g/100g	27.76 g/100g	27.76 g/100g
020409	43.50 g/100g	56.50 g/100g	29.74 g/100g	29.74 g/100g	29.74 g/100g
020809	50.70 g/100g	49.30 g/100g	24.94 g/100g	24.94 g/100g	24.94 g/100g
021009	47.81 g/100g	52.19 g/100g	27.08 g/100g	27.08 g/100g	27.08 g/100g
027409	42.32 g/100g	57.68 g/100g	27.10 g/100g	27.10 g/100g	27.10 g/100g
028009	48.03 g/100g	51.97 g/100g	27.58 g/100g	27.58 g/100g	27.58 g/100g
041409	47.05 g/100g	52.95 g/100g	26.66 g/100g	26.66 g/100g	26.66 g/100g
042009	51.63 g/100g	48.37 g/100g	23.18 g/100g	23.18 g/100g	23.18 g/100g
064609	43.81 g/100g	56.19 g/100g	30.02 g/100g	30.02 g/100g	30.02 g/100g
127809	49.94 g/100g	50.06 g/100g	24.47 g/100g	24.47 g/100g	24.47 g/100g
141009	43.24 g/100g	56.76 g/100	28.99 g/100g	28.99 g/100g	28.99 g/100g
142809	47.58 g/100g	52.42 g/100g	22.60 g/100g	22.60 g/100g	22.60 g/100g
144609	48.60 g/100g	51.40 g/100g	23.26 g/100g	23.26 g/100g	23.26 g/100g
145209	43.32 g/100g	56.68 g/100g	29.94 g/100g	29.94 g/100g	29.94 g/100g
147009	44.44 g/100g	55.56 g/100g	26.00 g/100g	26.00 g/100g	26.00 g/100g
149009	49.63 g/100g	50.37 g/100g	24.69 g/100g	24.69 g/100g	24.69 g/100g
154209	48.26 g/100g	51.74 g/100g	26.84 g/100g	26.84 g/100g	26.84 g/100g
004809	48.42 g/100g	51.58 g/100g	23.05 g/100g	23.05 g/100g	23.05 g/100g
007609	43.56 g/100g	56.44 g/100g	30.25 g/100g	30.25 g/100g	30.25 g/100g
017809	44.80 g/100g	55.20 g/100g	28.49 g/100g	28.49 g/100g	28.49 g/100g
066409	42.10 g/100g	57.90 g/100g	28.62 g/100g	28.62 g/100g	28.62 g/100g
141209	45.55 g/100g	54.45 g/100g	29.11 g/100g	29.11 g/100g	29.11 g/100g
144209	50.05 g/100g	49.95 g/100g	23.17 g/100g	23.17 g/100g	23.17 g/100g
153609	43.80 g/100g	56.20 g/100g	25.12 g/100g	25.12 g/100g	25.12 g/100g
090409	46.07 g/100g	53.93 g/100g	25.70 g/100g	25.70 g/100g	25.70 g/100g
097209	46.53 g/100g	53.47 g/100g	27.67 g/100g	27.67 g/100g	27.67 g/100g

3.2 DETERMINAÇÃO DAS REGIÕES DE ABSORÇÃO PARA CADA PARÂMETRO ANALISADO

Para determinar qual região do espectro seria correspondente aos parâmetros analisados no presente trabalho, executou-se a leitura de alguns compostos aleatórios, os quais permitiram conclusões importantes a cerca das energias absorvidas pelas moléculas que caracterizam umidade e teor de gordura.

Para determinar a região na qual a molécula de água absorve, e, por consequência, à região associada à umidade e extrato seco da amostra, foram colhidos os seguintes espectros:

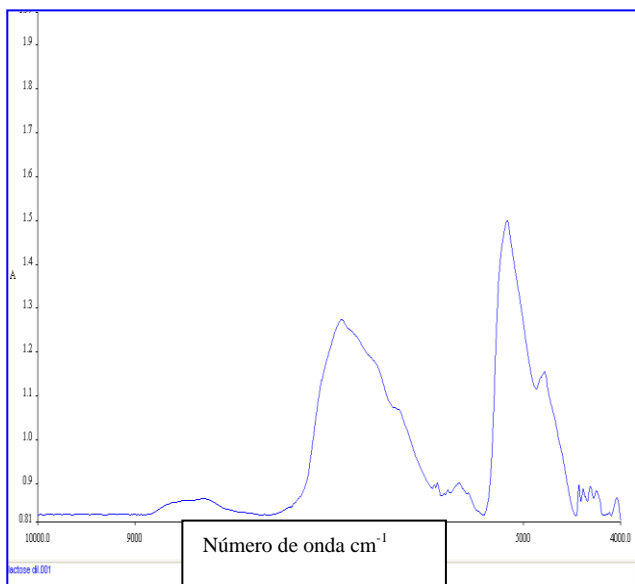


Figura 8: Espectro para lactose diluída

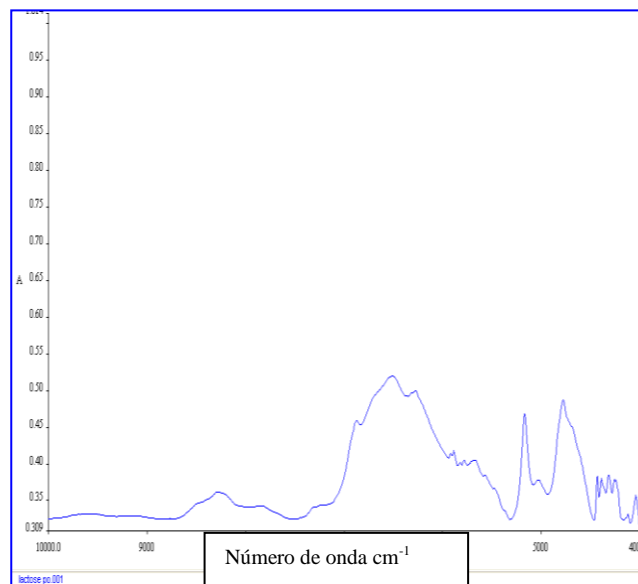


Figura 9: Espectro para lactose em pó

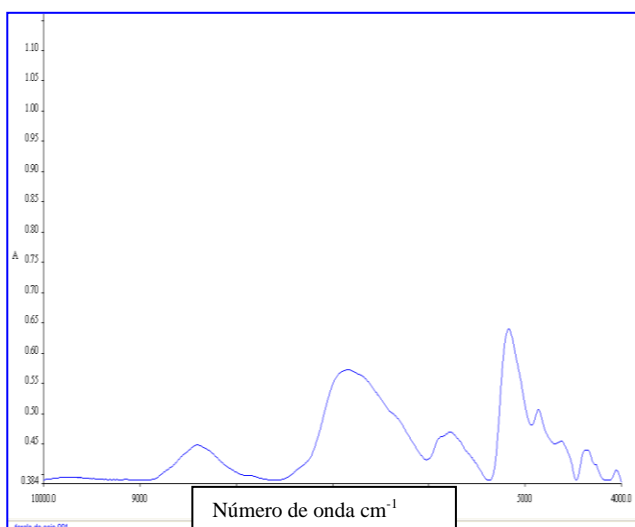


Figura 10: Espectro para farelo de soja

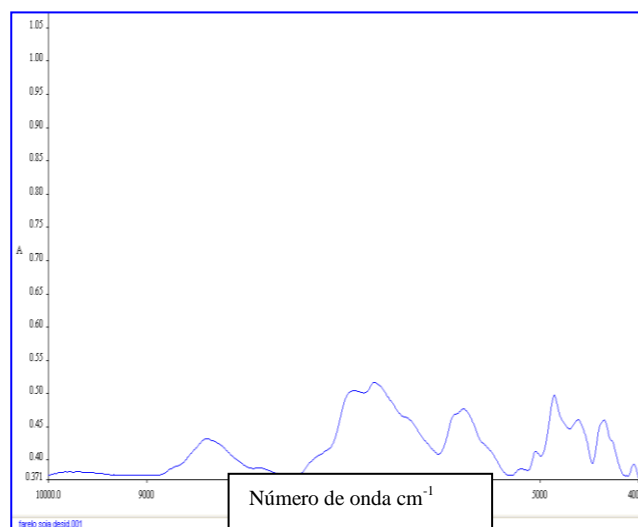


Figura 11: Espectro para farelo de soja desidratada

Como se pode perceber, ocorre a diminuição mais acentuada na altura dos picos listados acima na região de comprimento de onda próximo à 5050 cm^{-1} . Como a única diferença entre os espectros do mesmo composto é a secagem e retirada da umidade, conclui-se que estes picos, que tiveram sua altura máxima reduzida, correspondem à regiões de absorção para a molécula de água. Para a determinação da região que corresponde à porcentagem de extrato seco, verificou-se as regiões dos espectros acima que tiveram menores decréscimos em sua absorção, uma vez que tal região está presente em todos os espectros (independente do que esteja sendo analisado) e portanto só pode ser associada à massa seca.

Com relação à região que caracterizaria as moléculas de lipídeos, e consequentemente, o teor de gordura das amostras, tem-se:

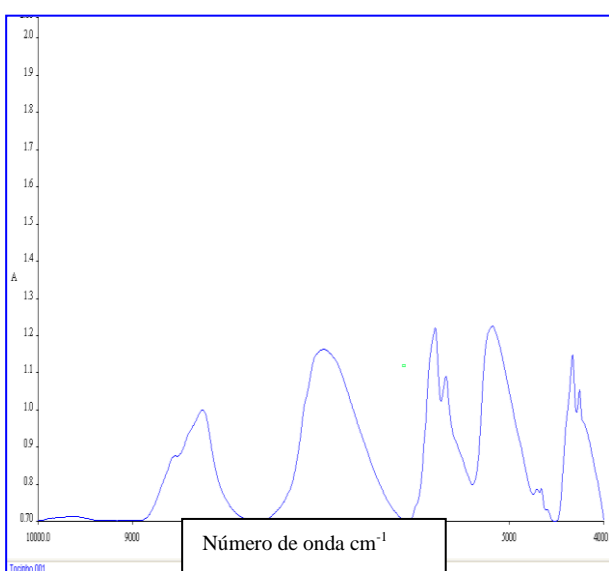


Figura 12: Espectro para toucinho

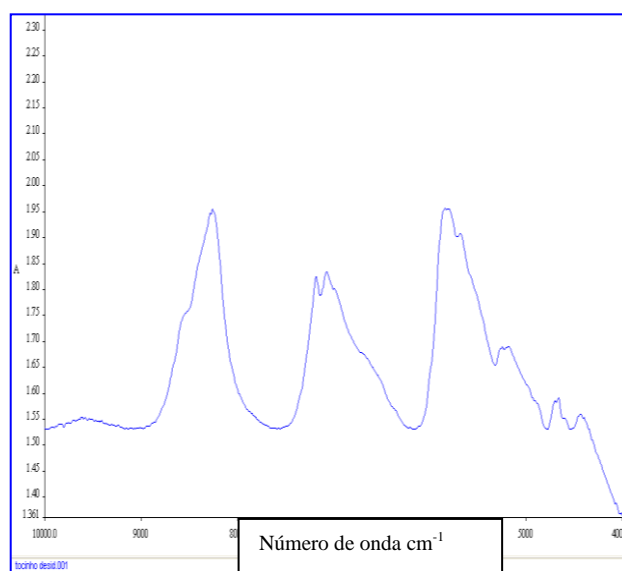


Figura 13: Espectro para toucinho seco

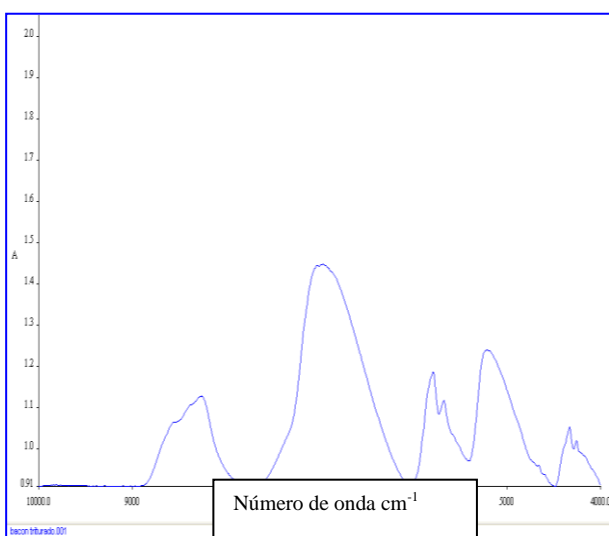


Figura 14: Espectro para bacon

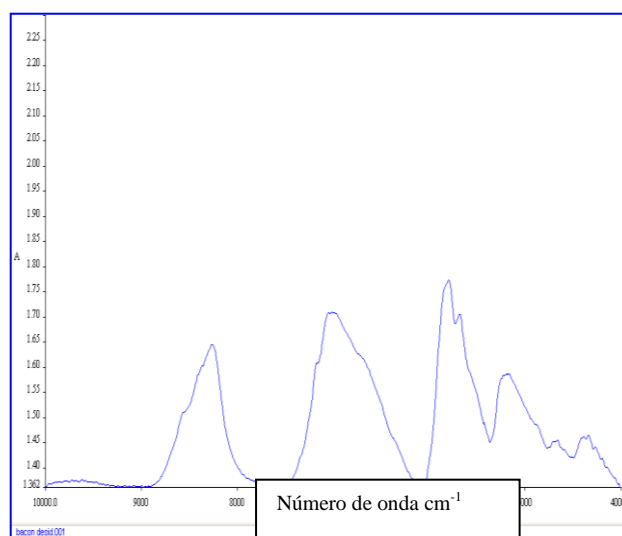


Figura 15: Espectro para bacon desidratado

Verifica-se a partir destes espectros (todos de matérias que contêm grandes quantidades de gordura), que existem três regiões que sempre coexistem (além das regiões que caracterizam umidade e extrato seco). Tais regiões estão associadas à absorção de energia das moléculas de lipídeos presentes nas amostras, portanto relacionam-se ao teor de gordura da mesma.

Nota-se também que os espectros de tocinho e bacon ratificam as regiões determinadas anteriormente para porcentagens de água e extrato seco, uma vez que compartilham das mesmas características vistas e explicadas anteriormente.

4 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O presente trabalho tinha como objetivo principal comparar dois métodos analíticos para determinação e quantificação da porcentagem de umidade, extrato seco e gordura em amostras de queijo tipo mussarela, bem como realizar testes de repetibilidade e reprodutibilidade para ambos os métodos.

4.1.1 Resultados para os testes de repetibilidade e reprodutibilidade

Os resultados encontrados para a amostra na qual os testes de repetibilidade e reprodutibilidade estão dispostos a seguir, assim como os espectros gerados a partir da técnica NIR.

Teste de Repetibilidade

Tabela 5: Resultados de repetibilidade para o método convencional

Amostra 0196	Teste de Repetibilidade		
	Método Convencional		
	Umidade %	Extrato seco %	Gordura Úmida %
Data de execução: 10/05/2010	43,69	56,31	26,35
	43,62	56,38	27,15
	43,63	56,37	26,37
	43,45	56,55	27,15
	43,65	56,35	26,38
	43,74	56,26	26,65
	43,69	56,31	26,28
Valor médio	43,64	56,36	26,62
Desvio Padrão	0,093	0,093	0,381

Tabela 6: Resultados de repetibilidade para o NIR.

Amostra 0196	Teste de Repetibilidade									
	Método NIR									
Data de execução: 10/05/10	Umidade %		Extrato seco %		Gordura 1 %		Gordura 2 %		Gordura 3 %	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
	46,67	5,42	52,85	5,56	25,54	5,39	25,28	5,66	25,22	5,75
	46,85	5,45	52,69	5,66	25,32	5,46	25,20	5,77	25,24	5,73
	46,81	5,44	52,71	5,65	25,37	5,44	25,21	5,75	25,26	5,71
	46,79	5,43	52,74	5,63	25,39	5,44	25,22	5,73	25,26	5,72
	46,81	5,44	52,71	5,65	25,36	5,45	25,21	5,75	25,25	5,72
	46,77	5,43	52,71	5,65	25,38	5,44	25,15	5,81	25,13	5,86
	46,88	5,46	52,63	5,71	25,27	5,49	25,13	5,83	25,19	5,79
Valor médio	46,80	5,44	52,72	5,64	25,38	5,44	25,20	5,76	25,22	5,75
Desvio Padrão	0,067	0,013	0,067	0,045	0,083	0,030	0,049	0,056	0,047	0,054

Obs.: como verificado acima, os valores obtido para teor de gordura foram muito próximos (com variações sempre de ordens a níveis decimais), independentemente da faixa de λ trabalhada.

Espectros encontrados para a amostra 000196, para o teste de repetibilidade:

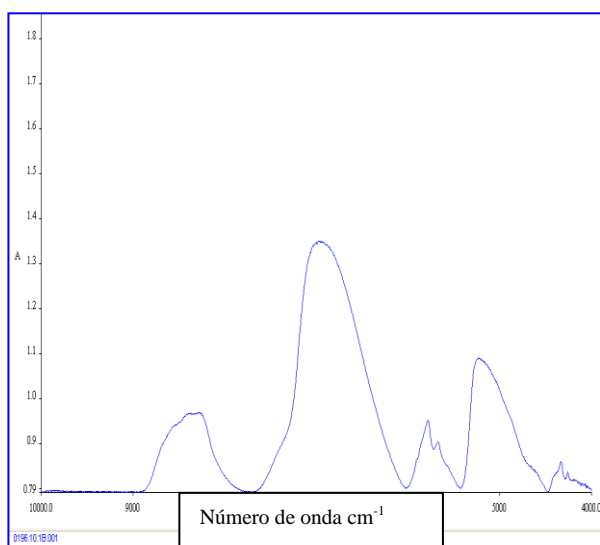


Figura 16: Espectro 01 para a amostra 0196

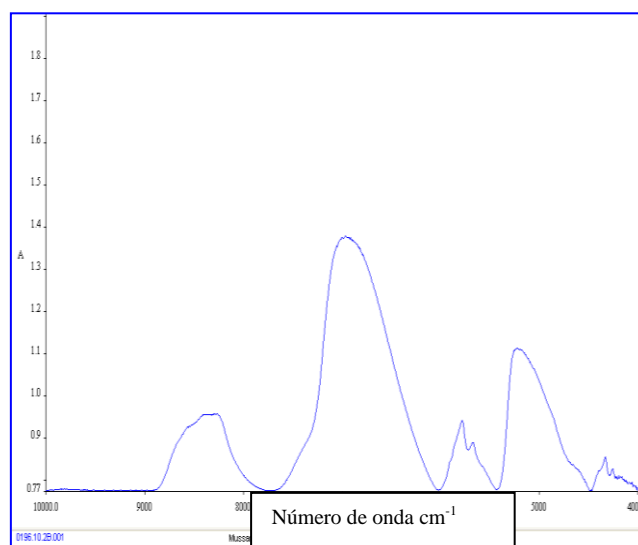


Figura 17: Espectro 02 para a amostra 0196

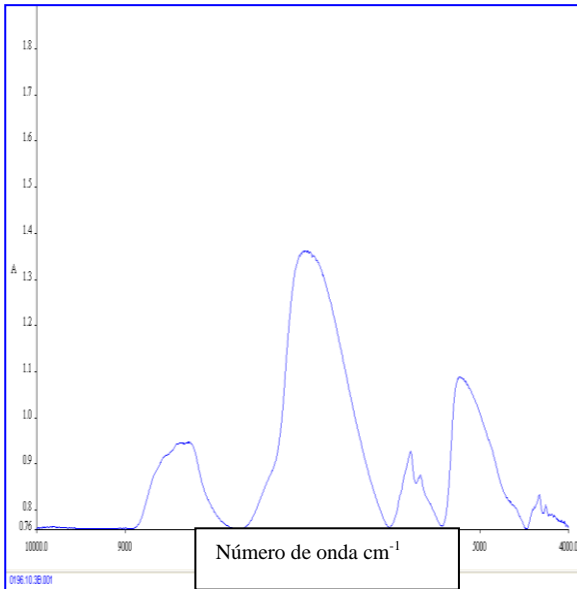


Figura 18: Espectro 03 para a amostra 0196

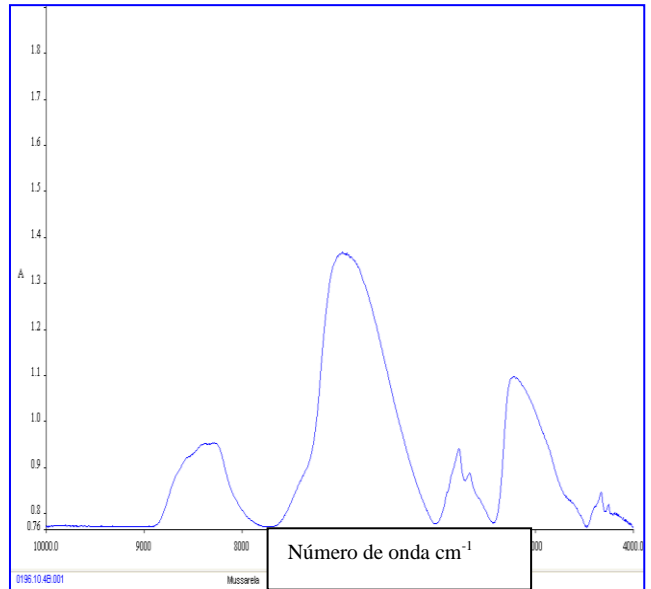


Figura 19: Espectro 04 para a amostra 0196

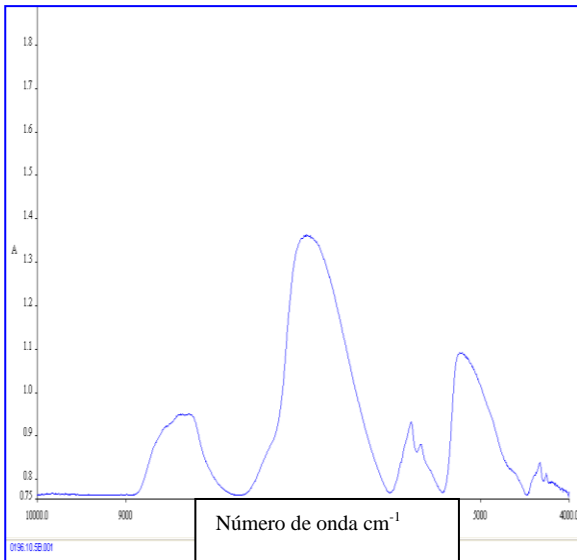


Figura 20: Espectro 05 para a amostra 0196

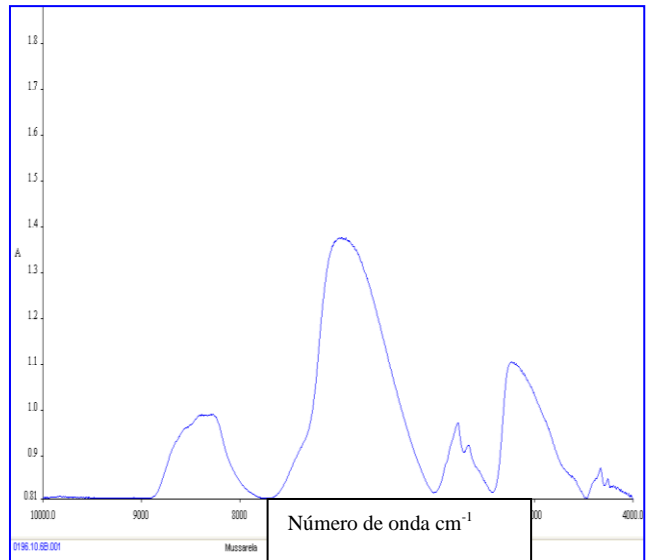


Figura 21: Espectro 06 para a amostra 0196

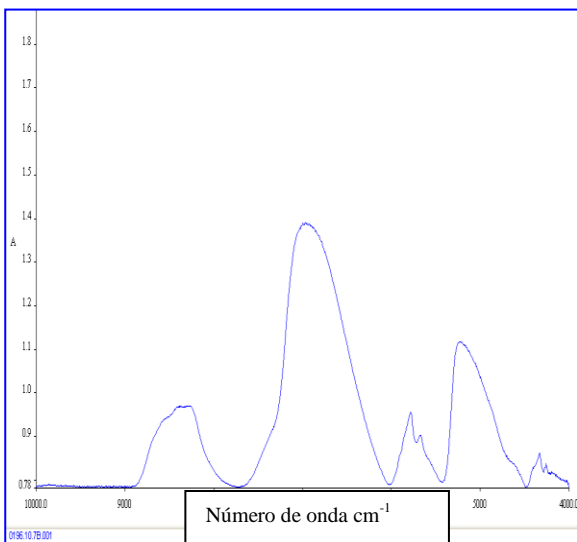


Figura 21: Espectro 07 para a amostra 0196

Teste de Reprodutibilidade

Tabela 7: Resultados de Reprodutibilidade para o método convencional

Amostra 0196	Teste de Reprodutibilidade		
	Método Convencional		
Data de execução:	Umidade %	Extrato seco %	Gordura Úmida %
10/05/2010	43,64	56,36	26,62
11/05/2010	44,98	55,02	26,75
12/05/2010	44,89	55,11	26,66
13/05/2010	44,81	55,19	26,18
14/05/2010	45,20	54,80	25,62
Valor médio	44,70	55,30	26,37
Desvio Padrão	0,612	0,612	0,472

Tabela 8: Resultados de Reprodutibilidade para o método NIR.

Amostra 0196	Teste de Reprodutibilidade									
	Método NIR									
Data de execução:	Umidade %		Extrato seco %		Gordura 1 %		Gordura 2 %		Gordura 3 %	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
10/05/2010	46,80	5,44	52,72	5,64	25,38	5,44	25,20	5,76	25,22	5,75
11/05/2010	46,96	5,48	52,56	5,77	25,18	5,53	25,07	5,91	25,13	5,86
12/05/2010	46,61	5,42	52,87	5,55	25,62	5,37	25,22	5,73	25,08	5,91
13/05/2010	46,81	5,44	52,62	5,72	25,33	5,46	25,04	5,94	25,06	5,94
14/05/2010	46,63	5,42	52,79	5,60	25,57	5,38	25,14	5,82	25,04	5,97
Valor médio	46,76	5,44	52,71	5,66	25,42	5,44	25,13	5,83	25,11	5,89
Desvio Padrão	0,144	0,024	0,125	0,089	0,180	0,065	0,079	0,091	0,072	0,086

Obs.: Os valores para os resultados de análise do dia 10/05/2010 para o teste de reprodutibilidade foram dados a partir da média dos valores encontrados para o teste de repetibilidade realizados no mesmo dia.

Espectros encontrados para a amostra 0196, para o teste de reprodutibilidade:

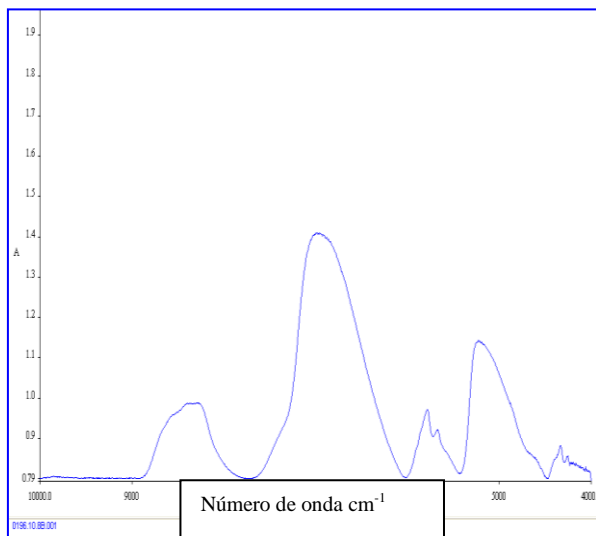


Figura 32: Espectro 08 para a amostra 0196

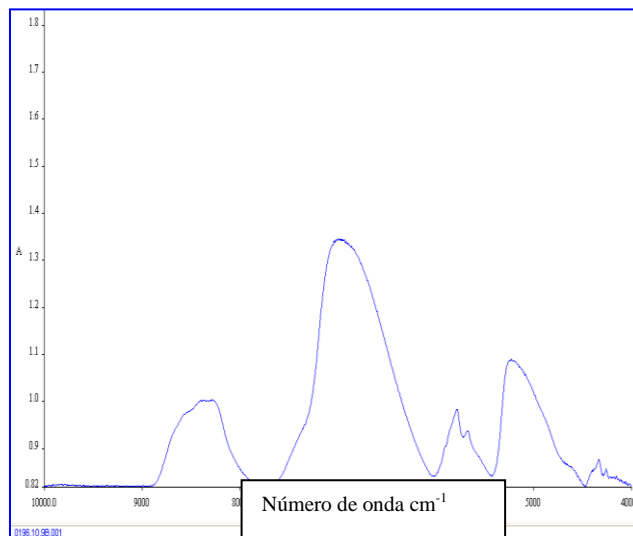


Figura 24: Espectro 09 para a amostra 0196

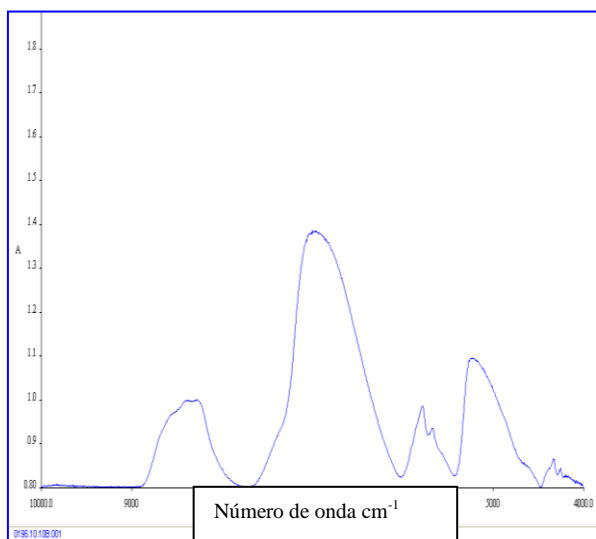


Figura 25: Espectro 10 para a amostra 0196

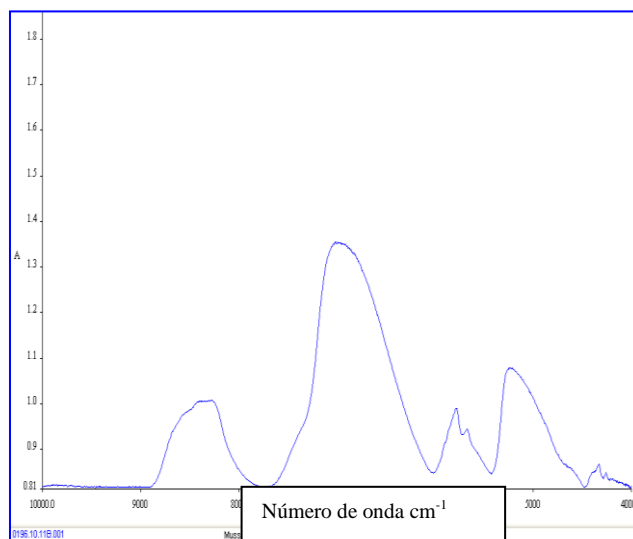


Figura 26: Espectro 11 para a amostra 0196

4.1.2 Resultados para as demais amostras analisadas

A fim de comparar outras amostras e garantir a capacidade do método NIR de executar tais análises com confiabilidade, foram executadas outras medições em mais quatro amostras diferentes, originando as tabelas apresentadas abaixo, bem como os seus respectivos espectros:

Tabela 9: Resultados de Umidade e Extrato Seco para outras amostras

Amostra	Método Convencional		Método NIR			
	Umidade (%)	Extrato Seco (%)	Umidade (%)		Extrato Seco (%)	
			Valor	Erro	Valor	Erro
0056	46,38	53,62	46,24	5,51	53,78	5,51
0152	47,42	52,58	46,81	5,44	52,76	5,62
0154	46,36	53,64	46,75	5,43	53,18	5,43
0169	46,46	53,54	47,14	5,58	52,72	5,65

Tabela 10: Resultados de Gordura Úmida para as outras amostras

Amostra	Método Convencional	Método NIR					
	Gordura (%)	Gordura 1 (%)		Gordura 2 (%)		Gordura 3 (%)	
		Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
0056	27,95	26.51	5.48	26.29	5.50	26.15	5.43
0152	23,40	25.41	5.43	25.34	5.62	25.29	5.68
0154	26,47	25.66	5.36	25.72	5.40	25.52	5.50
0169	27,33	25.10	5.57	25.32	5.64	25.44	5.55

Espectros encontrados para as amostras listadas acima:

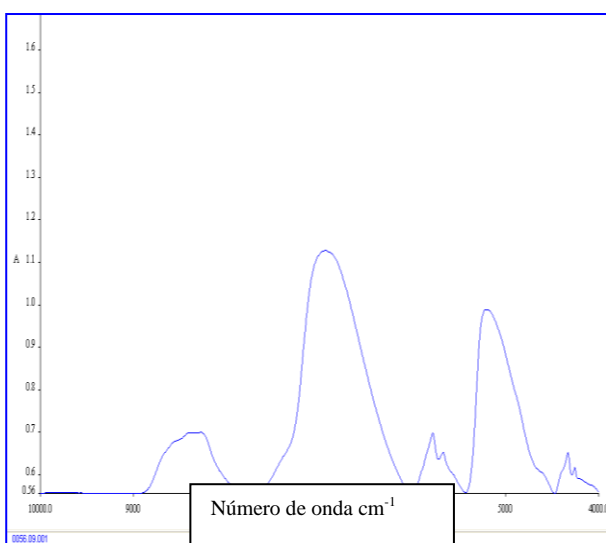


Figura 27: Espectro para a amostra 0056

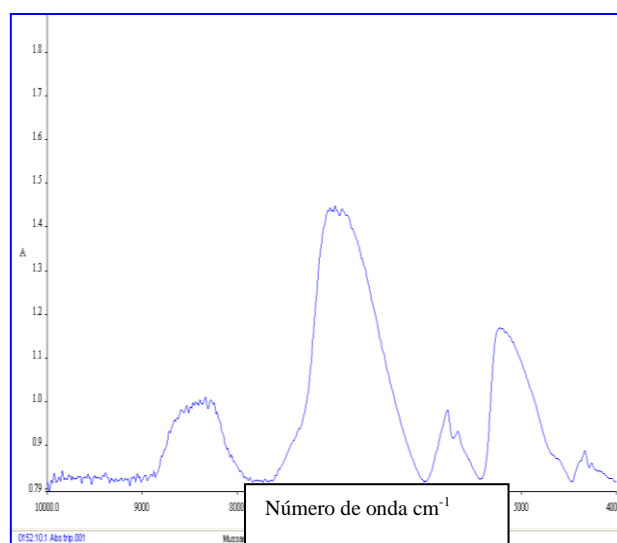


Figura 28: Espectro para a amostra 0152

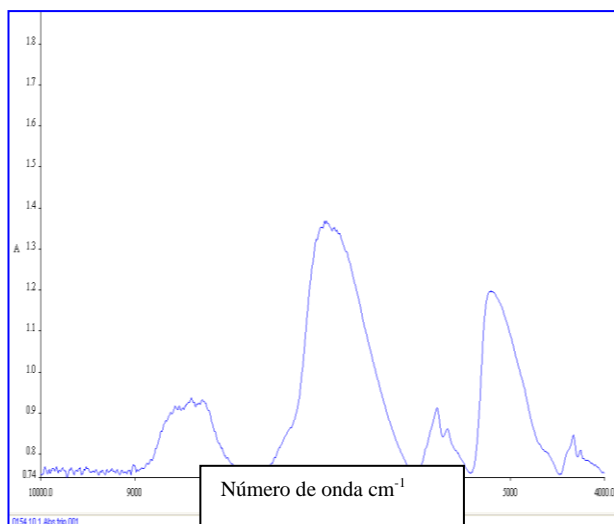


Figura 29: Espectro para a amostra 0154

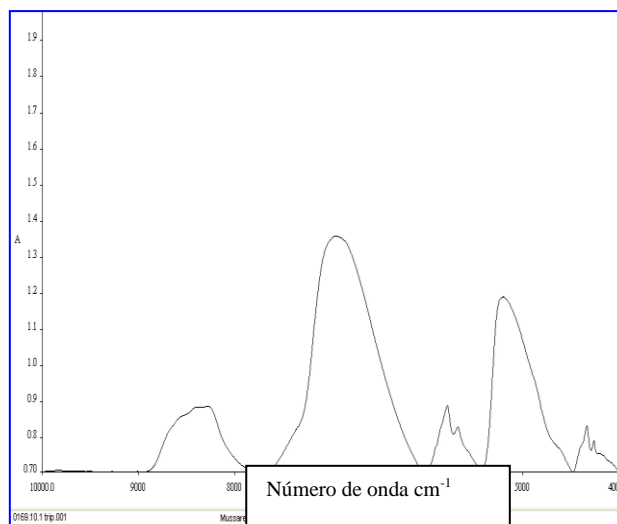


Figura 30: Espectro para a amostra 0169

4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.2.1 Comparativo de resultados e discussão dos mesmos para todas as análises executadas

Após apresentados todos os resultados, serão demonstradas algumas tabelas comparando diretamente os resultados encontrados pelo método convencional e pelo método NIR, e suas posteriores discussões:

Tabela 11: Comparativo de resultados para o teste de Repetibilidade referente à amostra 0196, com execução em 10/05/2010

Umidade (%)				Extrato Seco (%)				Gordura (%)			
Método Convencional		Método NIR		Método Convencional		Método NIR		Método Convencional		Método NIR	
Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão
43,64	0,093	46,80	0,067	56,36	0,093	52,72	0,067	26,62	0,381	25,27	0,060

Tabela 12: Comparativo de resultados para o teste de Reprodutibilidade referente à amostra 0196, com execução em 10, 11, 12, 13 e 14/05/2010

Umidade (%)				Extrato Seco (%)				Gordura (%)			
Método Convencional		Método NIR		Método Convencional		Método NIR		Método Convencional		Método NIR	
Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão	Valor Médio	Desvio Padrão
44,70	0,612	46,76	0,144	55,30	0,612	52,71	0,125	26,37	0,472	25,22	0,110

- Testes de repetitibilidade e reprodutibilidade: com base nestes testes, pode-se concluir que o método NIR se mostra mais preciso que o método convencional, uma vez que todos os desvios padrões obtidos pelo primeiro foram menores que os obtidos pelo segundo. Isso pode ser justificado pela incorporação de uma maior variabilidade de erros humanos na execução das análises pelo método convencional, assim como uma maior variabilidade de erros associados aos equipamentos, reagentes e vidrarias utilizadas. Por exemplo, para o teste de porcentagem de umidade e extrato seco, têm-se erros associados à perda de material por manipulação, por pesagens em balanças mal calibradas, ou por ganho de umidade devido ao acondicionamento em dessecadores em más condições de uso. Já quanto a análise do teor de gordura, tem-se os erros derivados da preparação dos reagentes utilizados, vidrarias mal aferidas e erros de leituras dos analistas.

Tabela 13: Comparativo de resultados para as amostras 0056, 0152, 0154 e 0169

Amostra	Método Convencional						Método NIR					
	Umidade (%)		Extrato Seco (%)		Gordura (%)		Umidade (%)		Extrato Seco (%)		Gordura (%)	
	Valor	Erro Aceito	Valor	Erro Aceito	Valor	Erro Aceito	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
0056	46,38	6,96	53,62	7,89	27,95	4,19	46,24	5,51	53,78	5,51	26,32	5,47
0152	47,42	7,11	52,58	7,89	23,40	3,51	46,81	5,44	52,76	5,62	25,35	5,58
0154	46,36	6,95	53,64	8,05	26,47	3,97	46,75	5,43	53,18	5,43	25,63	5,42
0169	46,46	6,97	53,54	8,03	27,33	4,10	47,14	5,58	52,72	5,65	25,29	5,59

Obs.: Os resultados colocados nas tabelas 11, 12 e 13 para os valores de gordura, bem como seus erros e desvios padrões foram determinados a partir da média aritmética dos resultados das Gorduras 1, 2 e 3 para as respectivas amostras.

Os erros associados aos valores obtidos pelo método convencional expressos na tabela 13 são determinados pela legislação brasileira, que aceita uma variação de até 15% nos resultados oficiais fiscais liberados pelo IMA.

- Teste para as demais análises / amostras: com relação aos testes comparativos para as demais amostras (amostras 0056, 0152, 0154 e 0169), pode-se verificar que todos os resultados encontrados para o método NIR se apresentam dentro da faixa de erro associada ao método oficial fiscal /método convencional (vide Tabela 13), portanto atribui-se a essa nova metodologia a capacidade de realizar ensaios de amostras de queijos mussarela de forma mais rápida e econômica, porém sem perda de confiabilidade

5. CONCLUSÃO

As análises de queijo mussarela são rotineiras no Laboratório de Análises Físico-Químicas do IMA, porém apresentam métodos muito onerosos e demorados de análise.

Portanto, neste trabalho foi testada uma metodologia alternativa (elaborada para o presente trabalho) que possibilitasse a execução de análises de queijos mussarela, de forma mais rápida e econômica que a metodologia convencional.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a técnica NIR apresenta alto potencial para esse tipo de análise, sendo mais precisa que a técnica oficial até então adotada, uma vez que nela observaram-se menores desvios padrões em relação ao método convencional.

No que se diz respeito à confiabilidade do método, todos os resultados obtidos a partir da técnica NIR se apresentaram dentro da faixa de erro permitida pela legislação quando comparados com os resultados obtidos pelo método convencional.

Portanto, pode-se propor a metodologia utilizando espectroscopia de infravermelho próximo como plausível para testar as análises propostas no presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Anvisa. 2010. Disponível em: < www.anvisa.gov.br >. Acesso em: 25/04/2010.

KAROUI, R. et al. **A comparison and joint use of VIS-NIR and MIR spectroscopic methods for the determination of some chemical parameters in soft cheeses at external and central zones: a preliminary study.** European Food Research and Technology, v. 223, n. 3, p. 363-371, 2006. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-005-0213-9> >.

Queijos no Brasil. 2010. Disponível em: < www.queijosnobrasil.com.br >. Acesso em: 25/04/2010.

ROCHA, W. R. F. D. C. **Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de mérito e de cartas de controle.** 2007. 86 (Mestrado). INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E. et al. **Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy.** J. Dairy Sci., v. 89, n. 5, p. 1407-1412, May 1, 2006 2006. Disponível em: < <http://jds.fass.org/cgi/content/abstract/89/5/1407> >.

SIMOES, S. D. S. **Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIRR e calibração multivariada.** 2008. 83 (Doutorado). Departamento de Química da UFPB, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

WOODCOCK, T. et al. **Application of Near and Mid-Infrared Spectroscopy to Determine Cheese Quality and Authenticity.** Food and Bioprocess Technology, v. 1, n. 2, p. 117-129, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-007-0033-y> >.