

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO LEITE E DERIVADOS
MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO LEITE E
DERIVADOS

ANTÔNIO IRANALDO NUNES LEITE

**AUTENTICIDADE DO QUEIJO DE MANTEIGA DO SERIDÓ POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Juiz de Fora
2018

ANTÔNIO IRANALDO NUNES LEITE

**AUTENTICIDADE DO QUEIJO DE MANTEIGA DO SERIDÓ POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Dra. Nívea Maria Vicentini
Co-orientador: Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora
2018

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Leite, Antonio Iranaldo Nunes.

Autenticidade do queijo de manteiga do Seridó por espectroscopia no infravermelho / Antonio Iranaldo Nunes Leite. -- 2018.

95 f. : il.

Orientadora: Nívea Maria Vicentini

Coorientador: Virgílio Carvalho dos Anjos

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Farmácia e Bioquímica. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, 2018.

1. Fraude. 2. Óleo vegetal. 3. Manteiga de garrafa. 4. FTIR. I. Vicentini, Nívea Maria, orient. II. Anjos, Virgílio Carvalho dos, coorient. III. Título.

Autenticidade do queijo de manteiga do Seridó por espectroscopia no infravermelho

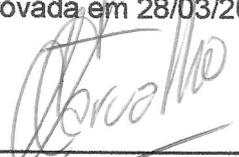
Antônio Iranaldo Nunes Leite

ORIENTADORA: Dra. Nívea Maria Vicentini

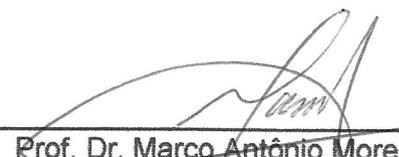
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos

Dissertação de Mestrado submetida ao Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados.

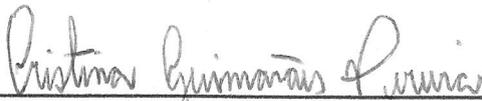
Aprovada em 28/03/2018



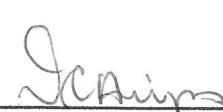
Prof. Dr. Antônio Fernandes de Carvalho
Universidade Federal de Viçosa



Prof. Dr. Marco Antônio Moreira Furtado
Universidade Federal de Juiz de Fora



Dra. Cristina Guimarães Pereira
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos
Universidade Federal de Juiz de Fora



Dra. Nívea Maria Vicentini
Embrapa Gado de Leite

Dedico: Pedindo licença a dois exemplos de mãe, Maria Santíssima e minha mãe. Dedico este trabalho, as mães vacas, que deixam de alimentar sua própria cria para alimentar a cria alheia, e tão pouco são valorizadas.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus-Quântico, que gotejou seus dons em mim e sustenta a vida, do átomo ao arcanjo;

Aos meus pais (José e Ivonete) “in memoriam” e aos meus irmãos, Ivaldo “in memoriam”, Neide e Tatá, motivos de minha luta;

Ao IFRN pela oportunidade, em especial aos diretores Rady Dias e Andreilson Oliveira;

Aos colegas de laboratório Isandra, Arivonaldo, Adilson, Maria Luisa e Madja, pelo apoio recebido para o afastamento;

À orientadora Nívea Maria Vicentini pela orientação, apoio e compreensão. Por tudo.

À UFJF e toda sua estrutura, particularmente ao mestrado em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados;

A todos os professores da UFJF, em especial ao Professor Virgílio Carvalho dos Anjos, por toda acolhida e orientação;

Ao Laboratório de Espectroscopia de Materiais, pela estrutura e ao apoio recebido pelos colegas de laboratório, Cristina, Jonathan, Hamid e Seshadri;

A Embrapa, Epamig/ILCT pela estrutura;

A indústria de laticínios Sertão Seridó, nas pessoas de Lisandra, Ana Luisa e Felipe;

Às professoras Renata Golin e Míriam Rodart pela ajuda;

A amiga Mainomy Carvalho pelo incentivo e amizade;

Aos colegas de curso em especial aos que considereei amigos, Aldo Tofanini, Cosme Azarias, Rayane Alves, Fernanda Damasceno e Paulo Cruz;

Agradeço a FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro ao Laboratório de Espectroscopia de Materiais;

A todo o universo pela oportunidade.

Se realizares um ato torpe com prazer, o prazer passa, mas a torpeza permanece. Se realizares um ato nobre com sofrimento, o sofrimento passa e a nobreza permanece.

Musônio Rufo

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a utilização da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Reflectância Total Atenuada (ATR) como ferramenta para avaliação rápida da autenticidade do queijo de manteiga do Seridó, por meio da verificação da ausência de óleo de soja, a qual é a fraude mais comum neste tipo de queijo. Foram analisadas amostras de queijo de manteiga puro (sem fraude) e fraudado com óleo vegetal em percentuais de 10 a 100% de substituição da manteiga. Para cada amostra produzida, determinou-se os percentuais de proteína, gordura, gordura no extrato seco, umidade, pH, sólidos totais, análise colorimétrica e do perfil de textura, além das análises espectroscópicas. Em cada queijo foram retiradas três amostras de diferentes pontos e feitas medições por meio do espectrômetro MIR (Mid-Infrared Spectroscopy) no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros obtidos em triplicata, caracterizaram-se por apresentar bandas de absorção nas regiões de 3650 a 650 cm^{-1} . Para avaliar as alterações ocorridas no queijo com a adição de óleo vegetal, foram estudados os picos característicos de lipídios (2922, 2852, 1743, 1464, 1160 cm^{-1}) juntamente com os picos referentes a ácidos graxos insaturados de cadeia longa (3007 e 721 cm^{-1}). Picos do grupamento amida (1640 e 1545 cm^{-1}) também mostraram diferenciação quando as amostras foram submetidas a substituição da manteiga de garrafa por óleo vegetal, diminuindo a intensidade destes. A utilização de técnicas quimiométricas, o PCA (Principal Component Analysis), possibilitou a separação das amostras em grupamentos distintos de acordo com o percentual de fraude e a diferenciação dos queijos com e sem fraude. Pelos resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) associada a técnica do ATR, pode-se concluir que o método e a técnica utilizada, foram capazes de identificar a autenticidade do queijo de manteiga, quanto a presença de óleo vegetal.

Palavras-chave: Fraude. Óleo vegetal. Manteiga de garrafa. FTIR.

ABSTRACT

The present work has as main purpose the use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Attenuated Total Reflectance (ATR) as a tool for rapid assessment of the authenticity of the butter cheese of Seridó, through the verification of the absence of vegetable oil, which is the most common fraud in this type of cheese. Samples of pure butter cheese (without fraud) were analyzed and chewed with vegetable oil in percentage of 10 to 100% of substitution of the bottle butter for soybean oil. The percentages of protein, fat, fat in the dry extract, moisture, pH, total solids, colorimetric analysis, texture profile and spectroscopic analyzes were determined for each sample produced. In each cheese three different points were taken and measurements were made through the MIR (Mid-Infrared) spectrometer in the range of 400 to 4000 cm^{-1} . The spectra obtained in triplicate were characterized by the presence of absorption bands in the region 3650 to 650 cm^{-1} . In order to evaluate the changes in cheese with the addition of vegetable oil, we have studied the characteristic peaks of lipids (2922, 2852, 1743, 1464, 1160 cm^{-1}) together with the peaks referring to long chain unsaturated fatty acids (3007 e 721 cm^{-1}). Peaks of the amide group (1640 e 1545 cm^{-1}) also showed differentiation when the samples underwent replacement of the bottle butter with vegetable oil, reducing the intensity of the former. Using chemometric techniques, PCA (Principal Component Analysis), it was possible to separate the samples in different groups according to the percentage of fraud and to differentiate cheeses with and without fraud. By the results obtained in the infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) associated with the ATR technique, it can be concluded that the method and the technique used were able to identify the authenticity of butter cheese, as well as the presence of vegetable oil.

Key words: Fraud. Vegetable oil. Bottler butter. FTIR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma do processo de fabricação da manteiga de garrafa.....	21
Figura 2 Cadeia carbônica de ácido saturado (A) e poli-insaturado (B)	24
Figura 3 Destino do leite produzido no Seridó.....	27
Figura 4 Distribuição de leite para confecção de derivados na região Seridó.....	29
Figura 5 Fluxograma do processamento do queijo de manteiga do Seridó (Linha pontilhada, fabricação artesanal e Linha contínua, fabricação industrial).....	32
Figura 6 Manteiga de garrafa e queijo de manteiga sendo vendidos em feiras livres no Rio Grande do Norte.....	33
Figura 7 Transmissão de energia no infravermelho.....	37
Figura 8 Principais tipos de vibrações moleculares.....	39
Figura 9 Interferômetro de Michelson com Transformada de Fourier	40
Figura 10 Esquema de reflexão da onda evanescente no ATR.....	43
Figura 11 Dessoragem da massa.....	49
Figura 12 Chegada da massa láctea a Usina escola, juntamente com as amostras de leite e leite pasteurizado para lavagem da massa.....	49
Figura 13 Pesagem da massa (A), adição do citrato de sódio (B) e aquecimento com adição de bicarbonato de sódio (C)	50
Figura 14 Pesagem e adição da manteiga de garrafa na massa em fusão.....	51
Figura 15 Acondicionamento, corte e acoplagem da amostra no TR.....	54
Figura 16 Variação nos teores de proteína, umidade, gordura e GES na massa láctea e nos queijos de manteiga sem fraude (25%, 35% e 45% de adição de manteiga de garrafa). Sendo GES – gordura no extrato seco.....	61
Figura 17 Variação na coloração dos queijos de manteiga com diferentes percentuais de manteiga de garrafa A – 0%, B – 25% e C – 45%.....	66
Figura 18 Perfis espectroscópicos da massa láctea e dos queijos sem fraudes com diferentes teores de gordura (25, 35 e 45% de manteiga de garrafa).....	71

Figura 19 Perfis espectroscópicos da massa láctea pura, queijo de manteiga com 35% de gordura (original - 0% de fraude; e aqueles submetidos à fraude com óleo de soja - 10% a 100% de substituição de manteiga de garrafa por óleo).....	72
Figura 20 Perfil espectroscópio dos principais picos relacionados com gordura presentes na massa láctea e nos queijos com 35% de gordura (com e sem adulterações com óleo de soja)	74
Figura 21 Evolução do ponto de máxima absorbância dos principais picos relacionados com lipídeos nos queijos com 35% de gordura	76
Figura 22 Variação no teor de óleo na superfície dos queijos com 35% de teor de gordura. A – 0% de fraude, B – 50% de fraude e C – 100% de fraude com óleo de soja	77
Figura 23 Perfil espectral do óleo de soja puro e da manteiga de garrafa pura de 3650 cm ⁻¹ a 650 cm ⁻¹	78
Figura 24 Perfil espectroscópio dos principais picos relacionados com gordura presentes no queijo com 25% de gordura (0%, 50% e 100% de fraude).....	80
Figura 25 Perfil espectroscópio dos principais picos relacionados com gordura presentes no queijo com 45% de gordura (0%, 50% e 100% de fraude).....	81
Figura 26 Perfil espectroscópio da massa láctea e dos queijos (35% de gordura), com e sem fraude, mostrando os picos relacionados com grupos O-H e Amida I e II.....	82
Figura 27 Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros das amostras de massa láctea, manteiga pura, óleo puro e dos queijos de manteiga com 35% de teor de gordura (0 a 100% de fraude).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Caracterização físico-química de queijo de manteiga.....	19
Tabela 2 Composição dos principais ácidos graxos de óleos vegetais e manteiga (% em peso total de ácidos graxos.....	22
Tabela 3 Valores mínimos, máximos e médias dos percentuais de ácidos graxos presentes em queijos de manteiga produzidos no Seridó do Rio Grande do Norte.....	22
Tabela 4 Produção de leite por território no RN referente ao ano de 2014.....	28
Tabela 5 Regiões espectrais no infravermelho.....	41
Tabela 6 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 0% de gordura, fabricados nos dias 10 e 14 de agosto de 2017.....	46
Tabela 7 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 25% de gordura, fabricados no dia 16 de agosto de 2017.....	46
Tabela 8 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 35% de gordura, fabricados nos dias 10 e 14 de agosto de 2017.....	47
Tabela 9 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 45% de gordura, fabricados no dia 16 de agosto de 2017.....	47
Tabela 10 Análise físico-química das amostras de queijo de manteiga estudadas. Resultado expresso em média \pm desvios padrão.....	58
Tabela 11 Comparação entre teor de fraude de três grupos distintos (0%, 50% e 100% de substituição da manteiga de garrafa por óleo de soja). Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados, em cada grupo diferenciado pelo teor de gordura (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0,05$).....	60
Tabela 12 Análises colorimétricas dos queijos. Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados comparando-se as substituições de 0, 50 e 100% de fraude (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0,05$)....	63
Tabela 13 Resultado das médias e desvios padrão obtidos com as análises colorimétricas realizadas na massa láctea e nos queijos sem fraude (25, 35 e 45% de manteiga de garrafa). Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0,05$).....	64
Tabela 14 Resultados das médias e desvios padrão obtidos com as análises colorimétricas realizadas na manteiga de garrafa e óleo puros.....	64
Tabela 15 Perfis de textura obtidos para os diferentes queijos. Resultados expressos pela média \pm desvio padrão. Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados, em cada grupo de teor de gordura (ANOVA, Tukey HSD, $p < 0,05$)	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADESE	Agência de Desenvolvimento Sustentável do Seridó
AOAC	Associação Oficial de Químicos Analíticos
ATR	Reflectância total atenuada
CTq	Centro Tecnológico do Queijo
EMATER	Instituto de Assistência Técnica e Extensão Rural
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPAMIG	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
EST	Extrato seco total
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GES	Gordura no extrato seco
GB	Gordura Butirométrica
Hcl	Ácido Clorídrico
IAL	Instituto Adolf Lutz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFRN	Instituto de Ciência, Tecnologia e Educação do Rio Grande do Norte
IG	Indicação Geográfica
ILCT	Instituto de Laticínios Cândido Tostes
LEM	Laboratório de Espectroscopia de Materiais
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MIR	Infravermelho Médio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NIR	Infravermelho Próximo
NT	Nitrogênio Total
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCA	Análise de Componentes Principais
PH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Policloreto de Vinila
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SEDEC	Secretaria de Desenvolvimento Econômico
SIE	Serviço de Inspeção Estadual
SIF	Serviço de Inspeção Federal
ST	Sólidos Totais
TPA	Análise de perfil de Textura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 O Queijo como alimento	17
3.2 O Queijo de Manteiga.....	18
3.3 A Manteiga de Garrafa	20
3.4 A Região do Seridó do Rio Grande do Norte e a Produção de Queijo de Manteiga	24
3.5 O Queijo de Manteiga do Seridó e sua Autenticidade.....	29
3.6 A Espectroscopia no Infravermelho	35
3.6.1 Tipos de vibração molecular	38
3.6.2 Espectroscopia no Infravermelho de Terceira Geração - com Interferômetro de Michelson e Transformada de Fourier.	39
3.6.3 A Espectroscopia no Infravermelho Médio-MIR	41
3.6.4 Espectroscopia por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	42
3.6.5 Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lácteos	43
3.7 Quimiometria	44
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
4.1 Produção das amostras de queijo de manteiga.....	46
4.1.1 Obtenção da massa láctea (coalhada).....	48
4.1.2 Chegada da massa láctea (coalhada) na Usina Escola	49
4.1.3 Fabricação das amostras de queijo de manteiga	50
4.2 Análises físico-químicas	51
4.2.1 Determinação do Teor de Gordura do Queijo	52
4.2.2 Determinação de Proteína pelo método Kjeldahl	52

4.2.3	Determinação de Umidade	52
4.2.4	Determinação de Sólidos Totais (ST) do queijo	52
4.2.5	Determinação da Gordura do Extrato Seco (GES) do queijo	52
4.2.6	Determinação do Potencial Hidrogeniônico	52
4.2.7	Avaliação instrumental da cor	53
4.2.8	Perfil de textura instrumental.....	53
4.3	Análise de Espectroscopia no Infravermelho Médio por Reflectância Total Atenuada. ...	53
4.4	Análise de componentes principais (PCA)	55
4.5	Análise estatística	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Análise Físico-química	57
5.2	Avaliação instrumental da cor.....	62
5.3	Análise do perfil de textura.....	67
5.4	Espectroscopia pela técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	70
5.4.1	Avaliação espectral e efeito da fraude nas regiões de lipídios	73
5.4.2	Avaliação espectral relacionada à região de vibrações de grupos OH, amida I e amida II.....	81
6	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

O Queijo de Manteiga (ou queijo manteiga) do Seridó, sempre ocupou lugar de destaque no agronegócio do Rio Grande do Norte. Sua importância vem desde os tempos coloniais, quando era considerada uma das poucas formas de conservação do leite, até os dias atuais, sendo fonte geradora de emprego e renda para a região. É o derivado lácteo mais produzido em volume e de forma artesanal no estado, no entanto, é também o queijo que mais apresenta dificuldades em sua caracterização. Este fato advém da falta de padronização do processo de fabricação, o qual é na maioria das vezes, passado de forma empírica através das gerações que vão modificando técnicas e incorporando ingredientes, os quais, em geral não são adequados ao produto, podendo então causar sua descaracterização. Além disso, o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Manteiga (BRASIL, 2001) não traz informações suficientes sobre seus atributos, dificultando assim sua caracterização e facilitando ações de fraude. Adultrações podem trazer prejuízos a toda a cadeia produtiva do queijo de manteiga, colocando em risco a sobrevivência de grande número de produtores rurais que têm nesta atividade sua principal fonte de renda familiar. Portanto, para que se consiga manter esta atividade secular, preservando o modo tradicional do “saber fazer”, e assim conservando de forma íntegra e autêntica a cultura regional de fabricação artesanal do queijo de manteiga do Seridó, torna-se necessária a criação e utilização de técnicas que auxiliem na identificação de sua autenticidade.

Nos dias atuais, com o advento de um consumo cada vez “mais consciente”, o consumidor está à procura por alimentos que atendam não somente aos requisitos do ponto de vista higiênico sanitário e de sabor, mas também por outras peculiaridades que se tornaram importantes ao longo do tempo na escolha de um alimento, tais como o seu valor nutritivo e sua autenticidade. Neste contexto, novamente a autenticidade do alimento corresponde a um importante quesito para o consumidor. Em se tratando do queijo de manteiga, há poucos trabalhos atestando sua autenticidade e atrelado a isto, as técnicas usuais para detecção de fraudes demandam um laborioso trabalho de preparação de amostras. Estas técnicas muitas das vezes não apresentam boa precisão para avaliar a autenticidade e detectar fraude, além de haver a necessidade de utilização de produtos químicos.

Nas últimas décadas, a utilização de técnicas instrumentais, tais como a espectroscopia no infravermelho, associada a ferramentas de calibração multivariada vem sendo bastante

aplicadas para caracterizar substâncias orgânicas complexas como aquelas presentes no leite e seus derivados. As técnicas espectroscópicas são aprovadas pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (WEAVER, 1984) e possuem vantagens em relação às metodologias convencionais para avaliação da qualidade dos alimentos. As análises são bastante rápidas e precisas, requerem pouca ou nenhuma preparação das amostras, são não destrutivas e não necessitam da utilização de extensivas quantidades de produtos químicos.

Sendo assim, um trabalho de caracterização do queijo de manteiga do Seridó seria de suma importância e a possibilidade de uma avaliação precisa e rápida de sua autenticidade implicaria em agregação de valor ao produto, garantindo também sustentabilidade da cadeia produtiva deste queijo tão importante para a região do Seridó do Rio Grande do Norte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Utilizar a espectroscopia no infravermelho médio com Reflectância Total Atenuada no estudo da autenticidade do queijo de manteiga do Seridó, verificando o processo de fraude pela utilização de óleo vegetal em substituição à manteiga de garrafa, manteiga da terra ou do sertão.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar o Queijo de Manteiga do Seridó por meio de análises físico-químicas e pelo método de espectroscopia no infravermelho médio com Reflectância Total Atenuada, identificando o método mais eficiente;
- Identificar a presença de óleo vegetal como substância adulterante no queijo de manteiga do Seridó;
- Determinar os grupos funcionais presentes no espectro infravermelho do queijo de manteiga;
- Verificar a capacidade do método para diferenciar gordura animal e gordura vegetal no Queijo de Manteiga do Seridó;
- Identificar alterações na coloração e na textura do queijo de manteiga relacionando-as com o percentual de gordura e de fraude;
- Alocar em agrupamentos distintos, as amostras de queijos produzidas com manteiga de garrafa e óleo vegetal, como também separá-las pelo percentual de fraude utilizada por meio de Análise do Componente Principal.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O Queijo como alimento

O queijo é um dos alimentos preparados mais antigos que se conhece, e mesmo tendo um processo básico de fabricação pode se diversificar em mais de mil tipos diferentes, feitos a partir de diferentes tecnologias e também de leite de diferentes espécies (MONTEIRO; PIRES; ARAÚJO, 2011). Derivado do leite, o queijo é um concentrado lácteo, gorduroso e proteico, que como o leite, se tornou também um alimento apreciado por causa de seu alto valor nutricional. Contém quantidades elevadas de proteínas, cálcio, fósforo e vitaminas A e D (LAVASANI et al., 2012).

Na literatura, encontram-se diversas narrativas para explicar à origem do queijo, que vão desde a mitologia, que faz alusão a descoberta do queijo por Aristeu, um dos filhos de Apolo e rei de Arcádia, até as formas mais aprimoradas de fabricação em nossos dias. No entanto, não se sabe com precisão a data de sua origem, nem a veracidade destas narrativas. De forma comprovada sabe-se que a produção e o consumo deste derivado lácteo se difundiram e se popularizou no mundo todo (MARTINS, 2018).

A produção de queijo baseia-se em três princípios que não se alteraram desde sua descoberta até os dias atuais. O primeiro se trata da obtenção da matéria-prima, a qual ocorre desde a domesticação do gado bovino até a ordenha. O segundo princípio se baseia em observações feitas quando o leite era submetido ao aquecimento. Observou-se que havia uma solidificação com posterior extravasamento de um líquido (soro). A partir dessa constatação passou-se a usar o calor para facilitar a coagulação do leite e colocá-lo em recipientes com furos para acelerar o processo de saída do soro. O terceiro princípio vem de observações feitas há centenas de anos, quando o leite era transportado por viajantes em cantis feito com estômago de carneiros. Observou-se que o leite coagulava e formava-se o queijo. Deste fato, constatou-se que o coalho, feito de enzimas digestivas a partir do estômago de ruminantes (bezerros, cabritos) era essencial na fabricação de queijos. A partir dessas descobertas basilares, consolidou-se a tecnologia para a fabricação de queijos (LACTEA BRASIL, 2006).

Segundo a Portaria nº 146, de 07 de março de 1996, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA, o queijo é definido como:

[...] “O produto fresco ou maturado, obtido por separação parcial do soro do leite ou leite reconstituído (integral, parcial ou totalmente desnatado), ou de soros lácteos, coagulados pela ação física do coalho, de enzimas específicas,

de bactérias específicas, de ácidos orgânicos, isolados ou combinados, todos aptos para uso alimentar, com ou sem agregação de substâncias alimentícias e/ou especiarias e/ou condimentos, aditivos especificamente indicados, aromatizantes e corantes (BRASIL, 1996)”.

Dentre os inúmeros tipos de queijos, com suas variedades de texturas, sabores e ingredientes, destacam-se os queijos processados ou fundidos, obtidos a partir de misturas de uma ou mais variedades de queijos, obtidos por fusão e emulsão por meio de calor e agentes emulsionantes. Dentre os queijos fundidos mais produzidos no Brasil, destacam-se os requeijões, com diferentes conteúdos de gordura e umidade além de diversas texturas. Nesta categoria encontra-se o requeijão do norte ou queijo de manteiga que é amplamente consumido em várias regiões do país e em especial no Nordeste brasileiro, onde sua produção divide-se em dois segmentos: a fabricação em médias empresas com fiscalização oficial podendo ser municipal, estadual ou Federal; e o segmento da produção artesanal, sem quase nenhum tipo de fiscalização (ALMEIDA, 2008).

A peculiaridade principal no fabrico do queijo de manteiga é o fato de que, em sua tecnologia de manufatura, fundem-se a proteína e a gordura por meio do calor, quando se destroem por completo a estrutura original do coágulo, fato que o leva a classificá-lo como um queijo de massa fundida (VAN DENDER, 2006).

3.2 O Queijo de Manteiga

O queijo de manteiga surgiu no período da colonização dos sertões, sendo, portanto, um produto genuinamente brasileiro, no entanto, com influências de outras culturas (VENTURA, 1987).

Entende-se por Queijo de Manteiga “o produto obtido mediante coagulação do leite com emprego de ácidos orgânicos de grau alimentício, cuja massa é submetida à dessoragem, lavagem e fusão, com acréscimo exclusivamente de manteiga de garrafa ou manteiga da terra ou manteiga do sertão”. O queijo de manteiga apresenta como características sensoriais, consistência macia, tendendo à untuosidade, textura fechada, semi-friável, podendo conter gotículas de gordura líquida no seu interior. A cor é amarelo-palha, proveniente da manteiga de garrafa. O sabor é pouco acentuado, lembrando a manteiga de garrafa, levemente ácido, podendo ser salgado ou não. A crosta é fina, sem trincas. Segundo o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Manteiga (BRASIL, 2001), o produto é caracterizado por

conter um teor de gordura nos sólidos totais variando entre 25% e 55%, devendo apresentar um teor máximo de umidade de 54,9%.

Apesar dos poucos estudos a respeito do queijo de manteiga, todos mostram uma grande variação em seus constituintes, principalmente em relação à gordura, umidade e extrato seco, os quais são parâmetros primordiais utilizados na classificação deste queijo. No estado do Rio Grande do Norte, a qualidade do leite usado na fabricação informal de queijos artesanais não é considerada de boa qualidade e de acordo com Medeiros et al. (2017), em vinte e quatro por cento deste leite há suspeita de fraude, o que também influencia nos parâmetros pesquisados no queijo de manteiga. A Tabela 1 resume resultados de análises físico-químicas do queijo de manteiga encontrados por diversos autores, os quais demonstram grande variação nos percentuais de todos os componentes analisados.

Tabela 1 Caracterização físico-químicas de queijo de manteiga.

Análises	Autores			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Umidade (%)	42,2 - 50,8	39,57 - 64,97	39,08 - 54,46	31,46 - 45,54
Gordura (%)	11,5 - 16,6	11,57 - 33,67	15,11 - 24,88	26,33 - 42,00
GES (%)	24,7 - 33,2	34,72 - 59,88	33,2 - 45,95	38,41 - 64,40
Proteína (%)	26,1 - 31,0	13,91 - 27,20	22,56 - 24,31	15,21 - 25,85
Cinzas (%)	2,6 - 3,4	1,77 - 3,37	1,79 - 2,67	2,21 - 2,57
pH	5,0 - 5,3	5,20 - 5,90	5,47 - 6,06	4,96 - 5,93
Acidez (%)	0,31 - 0,39	0,12 - 1,85	0,15 - 0,32	0,57 - 0,90
Cloretos (%)	1,47 - 2,00	0,71 - 1,95	1,13 - 2,2	0,65 - 1,23

GES - gordura no extrato seco.

(1) - Janssen-Escudero; Rodrigues-Amaya (1981);

(2) - Nassu et al. (2003);

(3) - Nassu et al. (2009);

(4) - Mesquita (2012).

A Portaria nº 146, de 7 de março de 1996 (BRASIL, 1996), a qual a define o Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos, o Queijo de Manteiga pode ser classificado como “semi gordo” a “gordo” quanto ao percentual de gordura no extrato seco e como um queijo de “média” a “alta” umidade em relação à porcentagem de umidade presente. Todas essas características alteram os atributos sensoriais do produto como a cor e a textura.

Em queijos, a textura está ligada as sensações experimentadas durante a mastigação, associadas à força de deformação e a mistura com a língua. No entanto este atributo pode ser medido por instrumentos (FOEGEDING; DRAKE, 2007).

A coloração dos queijos pode ser influenciada pelos processos tecnológicos, estação do ano, teor de gordura no leite entre outros. Por estes motivos, o queijo pode apresentar diferentes índices da cor amarela, tornando-se importante a medição colorimétrica destes (FAMELART et al., 2002).

A padronização do processo produtivo deste queijo é necessária, assim como a caracterização de seu perfil de textura e sua coloração. Estes atributos sensoriais são importantes e, de acordo com Silva (2013), são pouco estudados em queijos originários do Nordeste brasileiro, principalmente no queijo de manteiga.

Em conformidade com Mesquita (2012), as diferenças encontradas na caracterização dos queijos de manteiga são devido aos saberes de cada produtor, que vão modificando os processos tecnológicos de fabricação e incorporando diferenças no percentual de manteiga e sal utilizados. Ressalta ainda que esta diferenciação faz parte da natureza artesanal de produção deste queijo.

O queijo de manteiga, mesmo sendo produzido originalmente com leite cru, no geral, apresenta uma carga microbiana reduzida, devido à eficiência da cocção e as altas temperaturas envolvidas no seu processo de fabricação (EVAGELISTA-BARRETO et al., 2016). Por isso, Cavalcante e Costa (2005) enfatizam que o queijo de manteiga “constitui-se num produto que apresenta uma boa resistência às adversidades ambientais, de fabricação simples e de valor nutritivo indiscutível”.

3.3 A Manteiga de Garrafa

O principal ingrediente da fabricação do queijo de manteiga é a manteiga de garrafa, a qual é incorporada diretamente à massa láctea durante a produção do queijo e vai conferir-lhe características próprias. Assim, de acordo com sua qualidade, transfere seu aroma e sabor ao queijo de manteiga. Entretanto, pode transferir também sabor estranho ao queijo, especialmente devido a sua composição rica em lipídios que a torna muito susceptível a dois tipos de rancificação: a oxidativa e a hidrolítica, as quais diminuem tanto seu valor nutritivo, como alteram seus atributos sensoriais (VAZ, 2015).

De acordo com a legislação, manteiga de garrafa, também conhecida como manteiga da terra ou do Sertão, é um produto gorduroso, podendo apresentar-se no estado líquido ou pastoso,

obtido a partir do creme de leite mediante processo tecnológico adequado (BRASIL, 2001). Sua proveniência advém do desnate do leite, quando o creme fica em repouso até o momento de cocção em tacho. É a gordura anidra proveniente do leite de gado que submetida a tratamento térmico adequado, transforma-se em produto oleoso, similar em características físico-química a produtos encontrados em outras culturas, como o “butter oil” americano, o “ghee” indiano e o “samneh” africano, sendo que o “ghee” e a manteiga de garrafa diferenciam-se na textura (NASSU E LIMA, 2004).

A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo de fabricação da manteiga de garrafa, comum às fabricações artesanais e industriais na região do Seridó do RN.

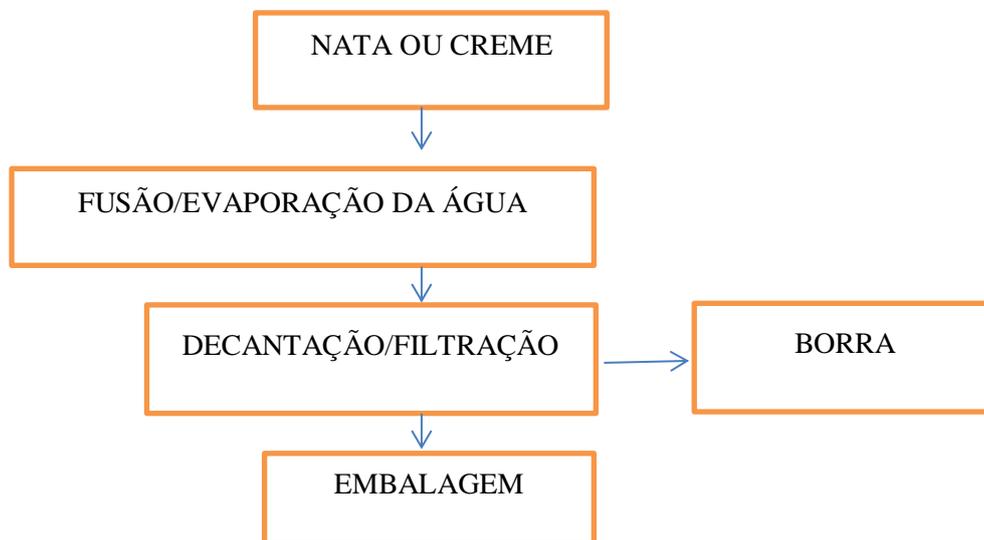


Figura 1 Fluxograma do processo de fabricação da manteiga de garrafa.

Em virtude do fato de ser um alimento com alto teor de gordura, a manteiga de garrafa é sensível a luz tanto natural como artificial, sendo muito vulnerável a ocorrência de lipólise, o que diminui sua vida útil (AMBRÓSIO; GUERRA; MANCINI FILHO, 2003). Conciliando-se esta afirmação com resultados encontrados por Machado e Druzian (2009) que afirmaram que a maior dificuldade em manter a qualidade da manteiga de garrafa está relacionada com o elevado grau de oxidação que esta apresenta, e esta oxidação leva a diminuição de sua vida de prateleira.

Analisando o perfil de ácidos graxos no queijo de manteiga do Seridó, Mesquita (2012) atesta a veracidade da produção deste queijo com a utilização de manteiga de garrafa, pois o perfil desses ácidos graxos presentes na manteiga é incorporado ao queijo.

Na Tabela 2, estão apresentados os percentuais dos principais ácidos graxos presentes em óleo de soja e na manteiga. Observa-se que o ácido Linoleico (C18:2) está presente em grande quantidade no óleo de soja quando comparado com a manteiga de garrafa, tornando-se este fato característica importante para a detecção da fraude em queijo de manteiga.

Tabela 2 Composição dos principais ácidos graxos de óleos vegetais e manteiga (% em peso total de ácidos graxos).

Ácidos Graxos (1)	Óleo de Soja	Manteiga
14:1	-	0,80
16:1	0,05	2,50
18:1	25,30	32,00
18:2	50,60	3,00
18:3	8,20	1,00

(1) – número de átomos de carbono: número de duplas ligações.

Fonte: Adaptada de Fonseca e Guitierrez (1974).

A Tabela 3 apresenta os percentuais mínimos e máximos de ácidos graxos presentes em amostras de queijo de manteiga. Nos resultados, pode-se observar grande diferença nos valores, principalmente aqueles referentes ao ácido graxo poli-insaturado C18:2, que presente em grande quantidade no queijo de manteiga, caracteriza fraude por substituição de gordura animal por gordura vegetal. As gorduras do grupo de ácidos graxos oleico-linoleico são de origem vegetal e apresentam um teor menor que 20% de ácidos saturados (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Tabela 3 Valores mínimos, máximos e médias dos percentuais de ácidos graxos presentes em queijos de manteiga produzidos no Seridó do Rio Grande do Norte.

Ácidos graxos (%)	Queijo de manteiga		
	Mínimo	Máximo	Média
C6:0	0,26	2,25	0,94
C7:0	0,00	1,43	0,14

Tabela 3 Valores mínimos, máximos e médias dos percentuais de ácidos graxos presentes em queijos de manteiga produzidos no Seridó do Rio Grande do Norte (Continuação).

C8:0	0,01	1,36	0,69
C9:0	0,00	0,03	0,00
C10:0	0,82	2,89	1,77
C11:0	0,00	0,05	0,01
C12:0	0,99	3,72	2,24
C13:0	0,00	0,12	0,07
C14:0	4,09	12,78	8,88
C14:1	0,22	0,90	0,42
C15:0	0,68	1,69	1,20
C15:1	0,25	0,53	0,39
C16:0	18,92	36,69	28,86
C16:1	0,86	2,03	1,47
C17:0	0,02	0,42	0,17
C17:1	0,07	0,18	0,12
C18:0	8,01	18,29	14,62
C18:1	22,85	34,35	28,20
C18:2	1,67	33,17	7,49
C18:3	0,00	3,91	0,85
C19:0	0,04	0,40	0,08
C20:0	0,58	1,65	1,17
C21:0	0,00	0,10	0,06
C22:0	0,00	0,16	0,10
C23:0	0,00	0,02	0,00
C24:0	0,00	0,29	0,05

Fonte: Mesquita (2012).

Clemente et al. (2009) que pesquisaram o perfil de ácidos graxos de manteiga de garrafa produzidas na região de Salinas, Minas gerais, não detectou a presença dos ácidos Butírico (C4) e Capróico (C6), apesar destes estarem presentes na gordura do leite. Estes autores também encontraram os valores máximo e mínimos do ácido graxo C18:2 (ácido linoleico) entre 4,08 e 2,05 demonstrando que as amostras utilizadas diferenciaram-se das amostras pesquisadas na região do Seridó que de modo provável estariam fraudadas com óleo vegetal.

Na Figura 2 estão representadas as cadeias carbônicas de ácidos graxos saturados e poli-insaturados. Derivados dos hidrocarbonetos, os ácidos graxos são considerados a matriz de construção dos lipídios e deles derivam os óleos e as gorduras.

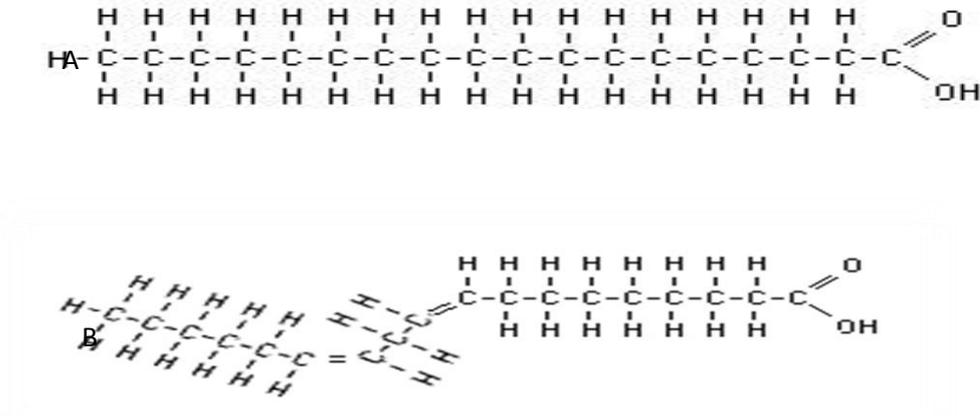


Figura 2 Cadeia carbônica de ácido graxo saturado (A) e poli-insaturado (B)

Fonte: <http://biolofriends.blogspot.com.br/2015/06/acido-graxo.html>

Os ácidos graxos de ocorrência em lipídios possuem em geral, uma cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) e um grupo terminal característico de ácido orgânico, denominado de grupo carboxílico. A maioria dos lipídios é formada pela esterificação do ácido graxo com glicerol e podem dar origem a monoglicerídeos, quando formado por apenas uma molécula de glicerol; diglicerídeos, quando formado por duas moléculas de glicerol; ou ainda triglicerídeos, quando formado por três moléculas. Os triglicerídeos são os mais abundantes em óleos e gorduras (VAZ, 2015).

Os ácidos graxos saturados geralmente são sólidos em temperatura ambiente e estão presentes em gorduras de origem animal como o leite e creme de leite, etc. Este grupo se caracteriza por apresentar maior quantidade de ácidos graxos de cadeia curta. Contudo, ácidos graxos de cadeia longa podem estar presentes, como o ácido oleico, palmítico e esteárico. Já os ácidos graxos poli-insaturados são encontrados em óleos vegetais, como o óleo de soja, de milho, etc. O ácido linoleico C18:2 ômega seis está presente em grande quantidade no óleo de soja. O grupo dos ácidos oléico-linoléico é o maior e mais variado grupo (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

3.4 A Região do Seridó do Rio Grande do Norte e a Produção de Queijo de Manteiga

A região do Seridó do Rio Grande do Norte nasceu do grande ciclo do gado. Por conseguinte, o ciclo do gado impulsionou o povoamento do sertão nordestino e, dentro dele, a região do Seridó, mediante a instalação de currais de gado (SOUZA, 2008). Esta região tornou-se conhecida pela tradição na elaboração de queijos artesanais de coalho e de manteiga. Seu

processo de fabricação nos remete a sua própria origem na época da colonização dos sertões nordestinos. Dentro do contexto da colonização, a fabricação do queijo de manteiga foi incorporada às fazendas do Rio Grande do Norte e do Seridó, ganhando expressividade e características próprias, as quais são capazes de diferenciá-lo dos demais queijos de manteiga produzidos em outras regiões ou até mesmo de outros queijos de manteiga produzidos em território potiguar (MESQUITA; ROCHA; CARNEIRO, 2010).

O queijo de manteiga ou requeijão do Norte é um produto amplamente consumido no Nordeste brasileiro, e é produzido principalmente nos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco. A microrregião do Seridó, localizada no estado do Rio Grande do Norte, destaca-se na elaboração deste tipo de queijo, cuja produção ocorre de forma empírica, sendo sua tecnologia de fabricação passada de pai para filho, através de gerações (VIANA, 2009). Nesta região, o queijo de manteiga ganhou rápida importância, pois sua fabricação era considerada um dos poucos meios que se dispunha para se conservar o leite. Mesmo nos dias atuais, este produto tem sido uma das opções mais utilizadas para o aproveitamento do leite excedente nas propriedades produtoras de leite da região, principalmente aquelas situadas longe dos centros consumidores e das indústrias de laticínios. Além disso, o queijo de manteiga é um produto que pode ser fabricado com leite apresentando acidez elevada.

Atualmente, a pecuária, o setor de laticínios e a produção de queijo de manteiga no Seridó têm importância na organização social, espacial, agrária e regional. De acordo com Azevedo (2005, p. 142):

[...] apesar das limitações e dificuldades na pecuária, esta se constitui numa importante fonte de renda, beneficiando vários atores econômicos e inculcando tradição e fama à região, através dos produtos alimentícios regionais (queijos, carnes, manteiga e similares), ricos em proteínas e lipídios que levam a marca do Sertão seridoense.

De acordo com dados da Agência de Desenvolvimento Sustentável do Seridó - ADESE (2011), nas áreas rurais do Seridó potiguar o consumo de leite por habitante está acima do índice estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) que é de 219 litros por ano, chegando até a equiparar-se com alguns países desenvolvidos. O elevado percentual de ingestão de leite nessas áreas rurais está estritamente relacionado à culinária regional que sempre teve no leite um dos ingredientes fundamentais. Os principais produtos fabricados nessa região são o queijo de manteiga, seguido pelo queijo de coalho. Segundo Silva (2008, p.20):

[...] “a fabricação e a comercialização desses produtos são muito importantes para economia regional e são desenvolvidas por uma parcela considerável de pequenos produtores estabelecidos principalmente na zona rural, significando muitas vezes sua principal fonte de renda”.

No entanto, mesmo nesse panorama favorável de consumo de leite e produção de queijos, pesquisas demonstram a perda progressiva da capacidade de geração de renda das atividades agrícolas na região semiárida, a qual é atribuída a inúmeros fatores. Com o queijo de manteiga, esta perda na capacidade de geração de renda poderia estar ligada, supostamente a dois fatores: o uso da manteiga de garrafa como principal ingrediente e a fraude. Entretanto, uma forma de valorização deste produto e sustentação da cadeia, seria a incorporação de uma identidade territorial e cultural ligada ao ambiente geográfico onde são produzidos. Tanto o queijo de manteiga quanto a manteiga de garrafa, são produtos que apresentam forte potencial para a certificação de Indicação Geográfica (IG). Com investimentos considerados de pequeno porte, tais como a padronização das técnicas de fabricação e a caracterização do produto, poderia conseguir sua valorização, fortalecendo toda a cadeia e tendo um largo alcance social (GUIMARÃES FILHO; SILVA, 2014).

Por meio de informações levantadas pela ADESE (2008), a maior parte da produção desse queijo é originária de pequenas unidades de produção artesanal, localizadas no meio rural com mão de obra não qualificada e sem fiscalização, caracterizando assim, um produto sem garantia de qualidade, o que pode vir a tornar-se um problema de saúde pública.

Na Figura 3 está representado por meio de gráfico o destino do leite produzido na região do Seridó do RN, demonstrando que mais de quarenta por cento de todo leite produzido tem como destino as queijeiras da região. Importante salientar que o destino do leite para cooperativas e laticínios é apenas oito por cento, enfatizando a importância da atividade.

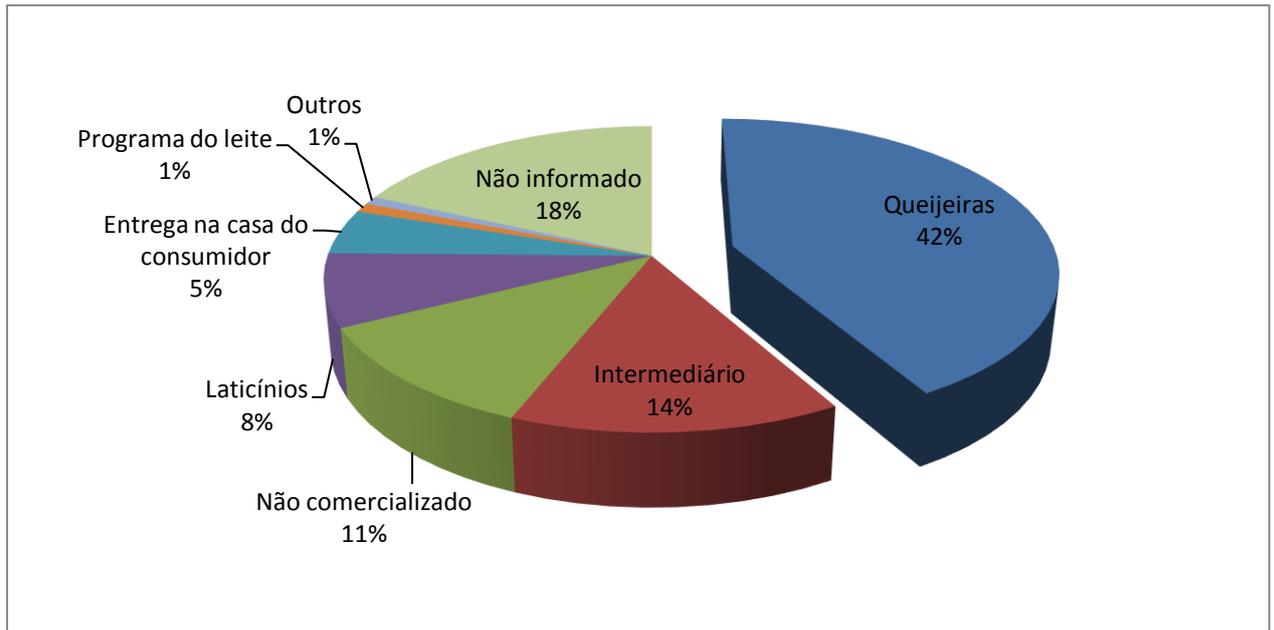


Figura 3 Destino do leite produzido no Seridó.

Fonte: Adaptação Adese (2011).

Pode-se dizer que toda a problemática que envolve a produção de queijos artesanais no Brasil está estritamente ligada à sua preservação como um alimento com identidade cultural e geográfica, com capacidade de manter o homem fixo a terra e a produção agro familiar geradora de sustentabilidade. Isto resgata valores históricos que estão intrínsecos na atividade queijeira artesanal dando prosseguimento em particular a esta cultura secular. No entanto, o conjunto de problemas que são gerados na atividade informal da produção de queijo artesanal, em especial a dificuldade em manter um padrão característico do produto associado ao fato de não se conseguir níveis higiênicos satisfatórios, torna-se um entrave à atividade. Todavia, o enquadramento deste setor na legalidade por meio de normas descompassadas e excludoras, representam o mesmo perigo para a cadeia produtiva de queijos artesanais (MENEZES, 2011).

Diante deste panorama, existe intenção do Governo do Estado do Rio Grande do Norte, em conjunto com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE-RN), o Instituto de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER-RN) e o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), entre outras entidades ligadas ao setor, em definir ações que promovam avanços no agronegócio do leite proporcionando incremento na atividade e desde então a região vem trabalhando para isso, porém pouco resultado tem sido alcançados (MESQUITA; ROCHA; CARNEIRO, 2010). Valorizar este produto significa melhorar a qualidade e garantir sua autenticidade, padronizar as técnicas de produção e combater a fraude. Porém, de acordo com Ventura (1987), há muito tempo, no “Requeijão do Nordeste” (Queijo

de Manteiga), tem sido comum o uso de produtos estranhos a este, principalmente, produtos à base de amidos, e os óleos vegetais.

A atividade leiteira representa uma cadeia produtiva muito importante para o estado do Rio Grande do Norte, mantendo um desempenho estável quanto aos volumes produzidos. E apesar do período de estiagem que se instalou na região nos últimos tempos e mesmo sem muita expressividade quando comparada com a produção nacional, a produção leiteira vem crescendo a cada ano no estado. De 2013 para 2014, cresceu 11,10 %, tendo maior destaque para o território Seridó que alcançou 58,80 % da produção total do estado no ano de 2014. (CONSÓRCIO NIPPON KOEI LAC, 2016).

A Tabela 4 demonstra a produção de leite nos territórios do Rio Grande do Norte no ano de 2014. Destaca-se a produção da região Seridó, que mesmo em meio às adversidades climáticas e com poucos solos agricultáveis, produz mais de cinquenta e oito por cento de todo leite do estado, sendo este fato motivado pela expressiva produção de queijo da região.

Tabela 4 Produção de leite por território no RN referente ao ano de 2014.

RN/Território	Mil Litros	Participação (%)
Açu-Mossoró	12.970	5,58
Agreste Litoral Sul	20.204	8,70
Mato Grande	705	0,30
Potengi	2.187	0,94
Seridó	136.625	58,80
Sertão- Apodi	6.082	2,62
Terra dos Potiguares	24.507	10,55
Trairi	283	0,12
Alto Oeste	14.787	6,36
Sertão Central	13.992	6,02
Total RN	232.338	100

Fonte: Informações IBGE 2014 - Consórcio Nippon Koei Lac (2016).

Na Figura 4 apresenta-se a distribuição do leite para a produção de diferentes tipos de derivados na região do Seridó. Verifica-se que mais de sessenta por cento de todo o leite da região tem como destino a produção de queijo de manteiga, comprovando a importância da produção deste queijo para a região.

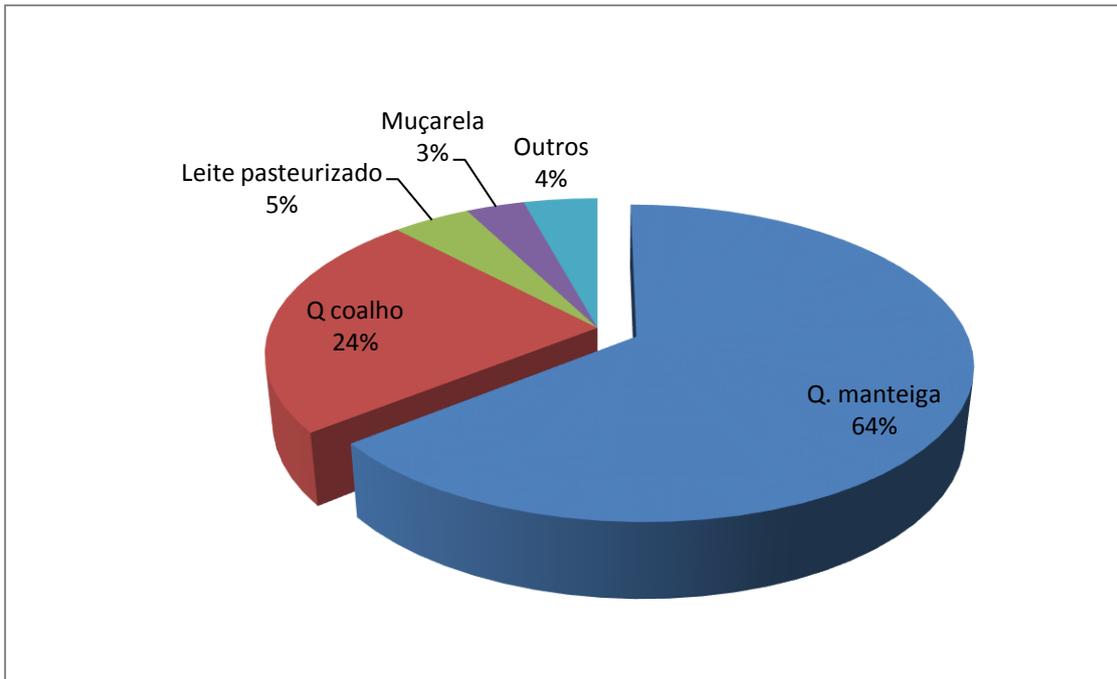


Figura 4 Distribuição de leite para confecção de derivados na região Seridó.
Fonte: Adaptação Consórcio Nippon Koei Lac (2016).

3.5 O Queijo de Manteiga do Seridó e sua Autenticidade

A metodologia de fabricação do queijo de manteiga é bastante diversificada. Os processos de produção deste queijo, não se encontram definidos de forma clara, especialmente pela forma empírica de sua produção, mostrando grande variação das características sensoriais e físico-químicas encontradas no queijo de manteiga que provem destas diferenças na fabricação. Entretanto, de forma geral, todas as fabricações na região do Seridó do Rio Grande do Norte apresentam algumas etapas que são consideradas básicas e comuns (ALMEIDA, 2008). São elas:

- Recepção do leite;
- Desnate;
- Adição de Soro-fermento e Coagulação;
- Aquecimento;
- Dessoragem;
- Lavagem da massa e desacidificação;
- Fusão da massa com manteiga de garrafa;
- Enformagem.

Outras peculiaridades fazem-se importantes para obtenção de um produto genuíno, destacando a própria região do Seridó. Esta região situada no meio do semiárido nordestino, com clima quente e seco na maior parte do ano, é o grande facilitador para o desenvolvimento da microbiota do leite e conseqüentemente para a elevação de sua acidez, o que acaba por conferir ao queijo de manteiga características peculiares. Outros pontos importantes são:

1. Obtenção e qualidade do leite: Na região do Seridó, o queijo de manteiga é produzido, tanto de forma artesanal como industrial, com leite cru, de vacas alimentadas com pastagem natural que associada ao microclima da região confere especificidade a este produto. O leite contendo sua microbiota normal e contaminante, sem refrigeração, é geralmente transportado ainda em tambores, promovendo elevação de sua acidez, auxiliando no sabor levemente ácido do queijo (AQUINO, 2011).
2. Obtenção da massa: É feita com o leite desnatado. Para obtenção da massa do queijo de manteiga artesanal, faz-se necessária a acidificação do leite em torno de 6 a 12 horas, dependendo do nível de contaminantes microbiológicos do leite. Também pode haver a utilização de soro fermento ou ácidos orgânicos de grau alimentício como é o caso do ácido láctico. O ponto final de fermentação deve ficar entre 60 e 75 gramas de ácido láctico por litro e o pH entre 4,5 a 5,5. Em geral, a verificação do ponto da massa se dá de forma subjetiva, pela experiência do queijeiro (VENTURA, 1987).
3. Dessoragem e desacidificação: Etapa muito importante, quando o queijeiro demonstra todo seu conhecimento no que se refere a importância da acidez da massa para obtenção de um queijo macio e palatável. A retirada do soro deixa a massa granulosa e quebradiça devido à acidez elevada. A diminuição da acidez se dá pela lavagem dessa massa, inicialmente com água morna. Em etapa subsequente a massa é lavada com leite fresco desnatado, sob aquecimento e agitação, ocorrendo incorporação do mesmo à massa, devido a acidez ainda presente. Nesta etapa forma-se um soro esverdeado que caracteriza o ponto ótimo para o cozimento da massa (MESQUITA, 2012).
4. Obtenção da manteiga de garrafa: O creme é obtido a partir do leite, em geral, sem nenhum tratamento e sai da desnatadeira em temperatura média entre 35-40 °C quando fica acondicionado em recipientes à temperatura ambiente, frequentemente até o final do dia. Este procedimento confere certo grau de acidez, já que a microbiota do leite passa em parte para o creme. A produção de manteiga de garrafa no Seridó se caracteriza pela forma artesanal em quase sua totalidade (NASSU et al., 2003; NASSU; LIMA, 2004).

5. Fusão da massa e incorporação da manteiga de garrafa: A fusão é a etapa essencial na fabricação, quando ocorrem a cremificação da massa de caseína e a emulsificação da manteiga de garrafa. Nessa cremificação, o pH e conseqüentemente o uso de bicarbonato de sódio tem papel preponderante, pois este ajuste de pH converte-se em equilíbrio entre as concentrações de cálcio solúvel e coloidal. O bicarbonato de sódio mesmo não sendo um sal fundente, facilita a incorporação da manteiga adicionada à massa, emulsificando a caseína (ALMEIDA, 2008).

Brito (2011), estudando a importância do queijo de manteiga do Seridó para a região, mapeou as pequenas unidades produtoras deste queijo, em 17 municípios que totalizaram 311 queijeiras, que chegavam a produzir mais de 70 mil quilos de queijo coalho, 236.678 quilos de queijo de manteiga e mais de 22 mil litros de manteiga de garrafa mensalmente. Mostrando por meio destes números a importância destes produtos para a região. Entretanto, a adulteração de produtos derivados do leite pode comprometer a originalidade dos lácteos que levam a marca Seridó, principalmente em se tratando do queijo de manteiga que durante a sua fabricação passou a receber a adição de produtos não-lácteos, descaracterizando-o e afetando sua qualidade final (ADESE, 2011).

Na Figura 5, estão delineados os processos artesanal e industrial de fabricação do queijo de manteiga do Seridó em todas as suas etapas. Perfazendo um paralelo entre a fabricação artesanal e a fabricação industrial, observam-se etapas comuns aos dois processos e algumas variações tecnológicas. Mesmo sendo referendada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o uso de ácidos orgânicos como o ácido láctico é pouco usado, pois este modifica a consistência do queijo. Por esse motivo, em geral, só é utilizado em indústrias com fiscalização.

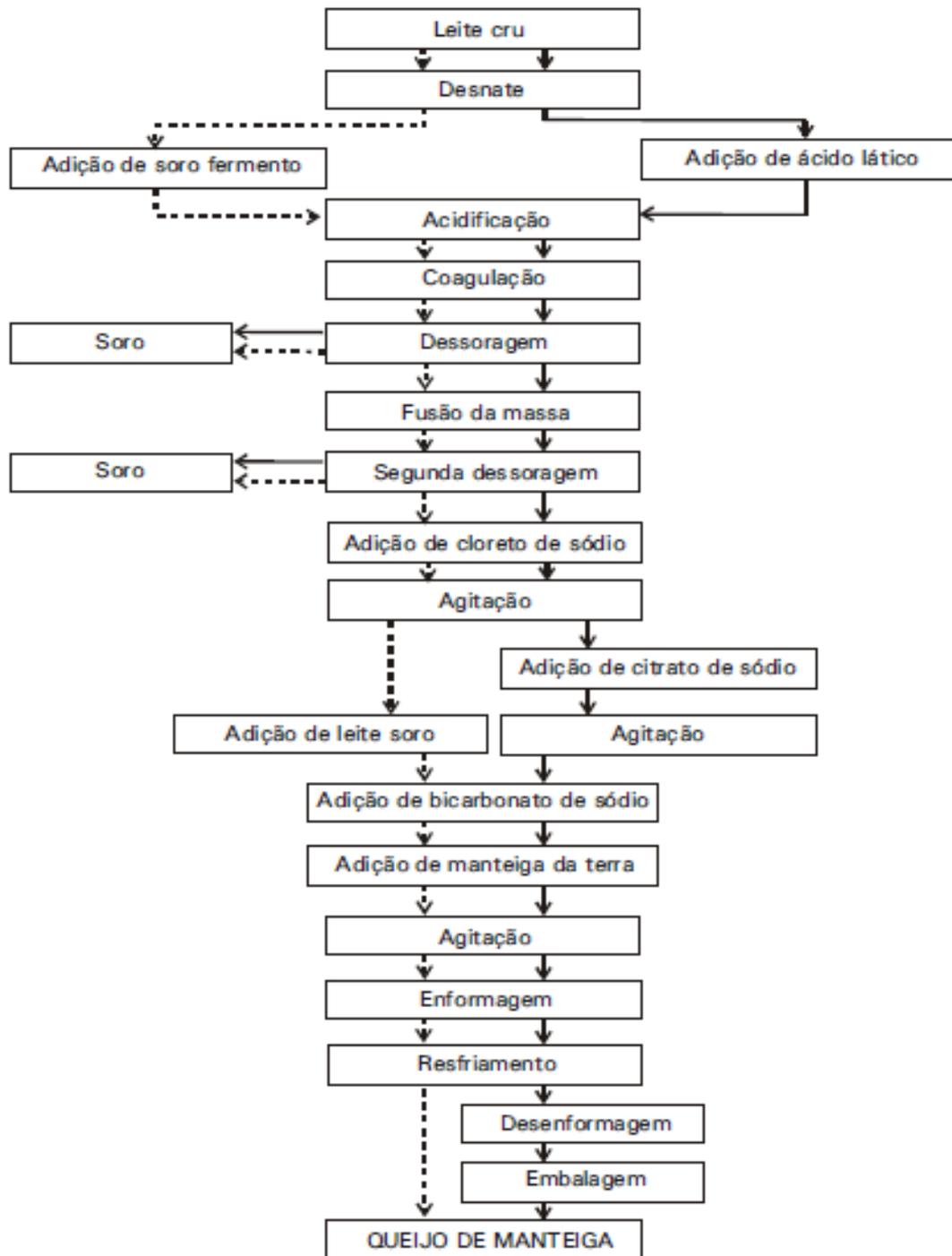


Figura 5 Fluxograma do processamento do queijo de manteiga do Seridó (Linha pontilhada: fabricação artesanal e Linha contínua: fabricação industrial).

Fonte: Nassu et al. (2003).

A Figura 6 apresenta o queijo de manteiga e a manteiga de garrafa artesanais, na forma como são vendidos em feiras livres no Rio Grande do Norte. Os queijos em geral não são embalados e a manteiga de garrafa é acondicionada em embalagens que não a protegem da luminosidade que pode afetar a qualidade deste produto.



Figura 6 Manteiga de garrafa e queijo de manteiga sendo vendidos em feiras livres no Rio Grande do Norte.

De acordo com Carvalho et al. (2011, p. 574):

[...] “em queijos, a fraude por adição de espessantes é relativamente comum em queijo de manteiga, com substituição da manteiga da terra por óleo de soja e amido, com o objetivo de reduzir o custo na produção deste produto”.

Os problemas associados a falta de padronização e os transtornos ocasionados pela fraude na cadeia produtiva do queijo de manteiga, não são exclusivos deste tipo de queijo, mas comuns a outros tipos de queijos pesquisados ao redor do mundo. Estudando a autenticidade de queijos regionais em Hana (República Checa), Hruzikova et al. (2012) afirmam que o controle de qualidade e a autenticidade em alimentos reflete na confiabilidade e prosperidade do fabricante. Sendo assim, um rigoroso controle de qualidade é tarefa de alta importância, não podendo ser deixado em segundo plano. Aliado a este fato Nassu et al. (2009) verificou que a industrialização também pode descaracterizar o produto. Resultado parecido foi verificado por Valkaj et al. (2014) estudando um método para diferenciar o queijo Turos tradicional, que é produzido pelos agricultores familiares na região noroeste da Croácia, do queijo Turos industrializado. Por meio da composição química verificou-se um descontrole na produção desse queijo produzido em fazendas, as quais não tinham as técnicas padronizadas. O queijo Turos tradicional mostrou-se bastante diferente do queijo Turos industrializado. Assim a tríade empirismo, falta de qualificação da mão de obra e falta de fiscalização podem descaracterizar a autenticidade de queijos.

“O queijo é feito de leite, portanto, a única gordura que ele contém é a gordura do leite” (DANKOWSKA; MALECKA; KOWALEWSKI, 2015). O queijo de manteiga do Seridó, tem

como principal ingrediente a manteiga de garrafa, obtida da gordura do leite, o que encarece muito este produto, pois ainda de acordo com Dankowska; Malecka e Kowalewski (2015) “a gordura do leite é uma das matérias primas mais caras do mercado”. E como este alto valor da manteiga muitas vezes não pode ser transferido para o preço do queijo, recorre-se a fraude econômica com substituição desta por gorduras inferiores como a dos óleos vegetais.

É considerada fraude econômica quando há a detecção de matérias gordas estranhas, ou seja, as quais não são advindas do leite. E neste contexto, Alejewicz et al. (2011) afirmam que as adulterações mais comuns em queijos, são com óleo de palma, coco, milho, soja e algodão. No queijo de manteiga do Seridó, tem sido comum a fraude por adição de óleo vegetal (ALMEIDA, 2008; CARVALHO et al., 2011; SILVA, 2008; VAZ, 2015; VENTURA, 1987).

Entende-se por fraude ou falsificação:

[...] “a adição ou subtração parcial ou total de qualquer substância na composição de um produto. Sendo assim, as fraudes em alimentos são alterações, adulterações e falsificações realizadas com a finalidade de obtenção de maiores lucros” (TEIXEIRA et al., 2014, p. 81).

Cuibus et al. (2014) que estudaram a fraude em queijos por óleo vegetal na Romênia, afirmam que em nossos dias, uma grande preocupação tanto para pesquisadores na indústria de alimentos, como para consumidores é a autenticidade de queijos e a determinação de sua origem geográfica, as quais se tornaram questões cruciais no controle de qualidade e segurança alimentar. E no queijo, a adulteração sempre foi um sério problema, pois muitos produtores substituem a gordura do leite por gorduras vegetais de valor nutritivo e comercial inferiores, lesando o consumidor, o qual precisa ser protegido.

Avaliando a composição de queijo fresco na cidade do Cairo (Egito), Foda et al. (2013), concluíram que o queijo é um dos principais produtos lácteos, não apenas por suas variedades tecnológicas, texturas e sabores, mas principalmente por fornecer nutrientes importantes ao consumidor. E as pesquisas hoje, estão dirigidas não mais para a produção e sim para a qualidade do queijo como alimento funcional (FODA et al., 2013).

Neste panorama geral, produtores de queijo do Seridó norte-rio-grandense passaram a buscar a valorização do produto e o fortalecimento da marca, tomando como base aspectos tradicionais e culturais da região, a fim de obter o selo de indicação geográfica deste produto. Em 2009, o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas-Sebrae RN, Centro Tecnológico do Queijo-CTq do queijo, Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural-Emater, Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico/RN-SEDEC, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Agroindústria Tropical), Serviço Nacional de

Aprendizagem Industrial-Senai e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento-Mapa, juntamente com produtores da região, reuniram-se para debater o assunto e este foi considerado o marco inicial dos trabalhos na região em busca deste selo de origem geográfica para o queijo de manteiga do Seridó (LUCENA, 2009).

De acordo com Mesquita, Rocha e Carneiro (2010) pode-se conceituar Indicação Geográfica como sendo a indicação de um produto ou serviço como originário de um local, região ou país, quando determinada reputação, característica e/ou qualidade possam ser vinculadas essencialmente a esta sua origem particular. Indicação geográfica é de suma importância na atualidade, protegendo o consumidor, o produto e o produtor. Portanto, o fato de o Seridó ser uma região conhecida pela fabricação tradicional de seus queijos já é um diferencial. O queijo de manteiga e a manteiga de garrafa vêm sendo apontados como produtos que apresentam todos os requisitos para a conquista do selo (GUIMARÃES FILHO; SILVA, 2014). O primeiro procedimento para esta conquista será conhecer as características físicas deste produto, sua composição química e molecular, estabelecer sua autenticidade e caracterizar a fraude.

O Queijo de Manteiga do Seridó tem sido pouco estudado ao longo do tempo (ALMEIDA, 2008; CAVALCANTE e COSTA, 2005). Apesar de sua importância para a região, os poucos trabalhos existentes se restringem em demonstrar sua qualidade microbiológica e algumas pesquisas para verificação de fraude. Entretanto, observa-se nitidamente a necessidade e a importância de um trabalho que demonstre com mais clareza e eficiência suas características químicas, as quais possam diferenciá-lo e caracterizá-lo, pois, até mesmo em seu Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Manteiga (BRASIL, 2001), verificamos a carência de informação sobre este produto.

3.6 A Espectroscopia no Infravermelho

O fenômeno da interação entre luz e matéria sempre despertou a curiosidade do homem, fato que o levou a pesquisar nesta área ao longo dos tempos. A descoberta da espectroscopia no infravermelho começou com Isaac Newton e seus trabalhos sobre a decomposição da luz solar, mas só em 1800 William Herchell consegue provar a existência da região do infravermelho. Já em 1905, Coblentz havia obtido espectros de absorção no infravermelho de inúmeros compostos orgânicos. Hoje, a espectroscopia no infravermelho é considerada uma das mais importantes ferramentas analíticas para a ciência moderna, sendo a faixa do número de

onda por centímetro entre 14290 a 200 cm^{-1} utilizada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. Para a análise de alimentos, as duas regiões mais usadas para a identificação de compostos orgânicos são a região do infravermelho próximo (14000 a 4000 cm^{-1}) e a região conhecida como infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) (BARBOSA, 2007).

Apesar da região do infravermelho médio - MIR (*Mid Infrared*) ter ficado conhecida como a região ideal para identificação de compostos orgânicos, a região do infravermelho próximo - NIR (*Near Infrared*) ganhou bastante espaço nas últimas décadas. Woodcock et al. (2008) mensurando o número de publicações utilizando estas duas regiões do infravermelho na verificação da qualidade e na autenticidade de queijos, observou que há grande número de publicações nessa área, que utilizou a espectroscopia na região NIR. Entretanto, a região do infravermelho próximo contém quase que exclusivamente bandas de absorções características de sobretons e combinações que diminuem de forma significativa a especificidade dessa região. Apresenta também picos dominantes e largos, como é o caso do pico de umidade, responsável por complicações típicas na quimiometria, como também apresenta uma fraca sensibilidade para identificação de constituintes em pequenas proporções. No entanto, as duas técnicas apresentam-se adequadas para o controle de qualidade e autenticidade em queijos. (WOODCOCK et al., 2008).

Nos processos que envolvem absorção de energia, como é o caso do infravermelho, a luz é ressonante com as vibrações moleculares, e estas são definidas pelos vínculos entre os átomos (ligações atômicas). Essas ligações não são estáticas, vibram o tempo todo resultando em ondas com frequências específicas (de acordo com os elementos envolvidos). A luz no infravermelho ao incidir numa molécula, provoca a excitação dos modos vibracionais e quando a energia radiante corresponde à diferença entre dois níveis energéticos vibracionais, a absorção ocorre. Desta maneira, são absorvidas as frequências no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da própria molécula, intensificando as vibrações e os movimentos já existentes nesta. Estas ocorrem quando da variação no momento dipolo (PAVIA, 2012). Assim, apenas os modos vibracionais que alteram o momento dipolo da molécula são detectados pela espectroscopia no infravermelho.

A Figura 7 apresenta um esquema simplificado da radiação infravermelho em uma molécula.

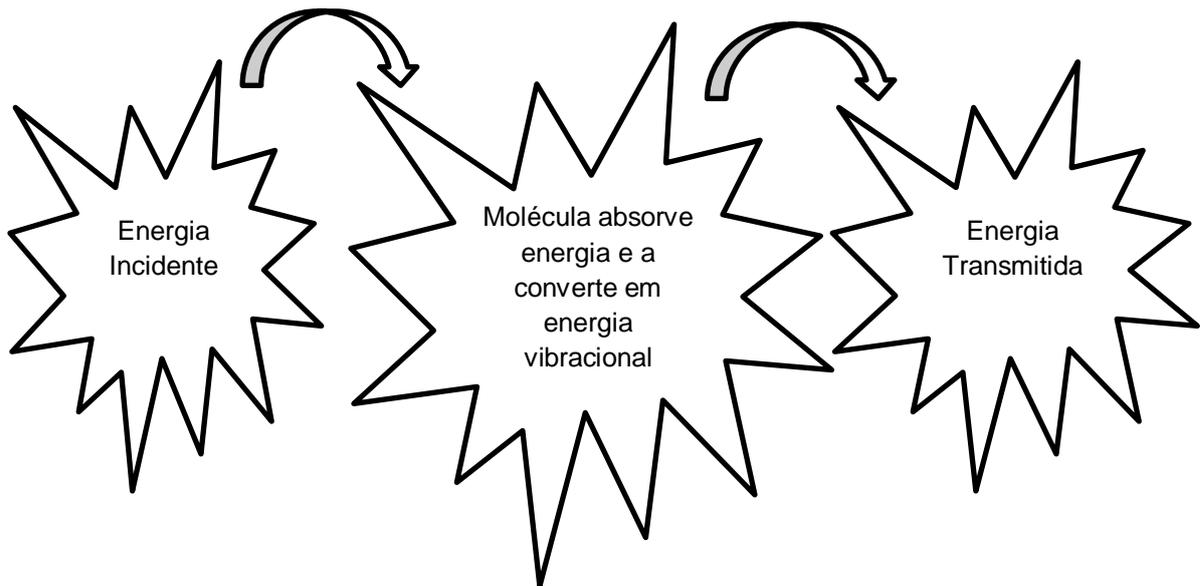


Figura 7 Transmissão de energia no infravermelho.

Fonte: Dolabella (2011).

O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética, como apresentado na equação 1.

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

Onde E representa a energia de radiação incidente (J), h é a constante de Planck (6,626 0693(11) x10⁻³⁴ J.s) e ν a frequência de radiação (Hz). É usual em espectroscopia, apesar de não ser estritamente correto, se referir a unidade de energia em termos da frequência (Hz) ou em termos de números de ondas (cm⁻¹).

O comprimento de onda (λ) e a frequência (ν), estão relacionados através da velocidade de propagação da luz (c) no meio, como apresentado na equação 2

$$c = \lambda \times \nu \quad (2)$$

Menor energia (menor frequência) gera maior comprimento de onda e menor número de onda. Enquanto que maior energia (maior frequência) gera menor comprimento de onda e maior número de onda (DOLABELLA, 2011).

3.6.1 Tipos de vibração molecular

A radiação no infravermelho causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Diferentemente das radiações nas regiões do ultravioleta e do visível que normalmente causam transições eletrônicas ao incidirem sobre as moléculas (BARBOSA, 2007).

Tipos básicos de vibrações moleculares no Infravermelho são apresentados na Figura 8 e descritos a seguir:

A) Estiramento: é um tipo de vibração que ocorre ao longo do eixo de ligação, resultando em alongamento e encurtamento da ligação atômica. No entanto, no caso de uma molécula triatômica, os modos vibracionais podem ser:

- Simétrico: os dois átomos se afastam e se aproximam do átomo central ao mesmo tempo.
- Assimétrico: ocorre quando um átomo se afasta e o outro se aproxima do átomo central e vice-versa.

B) Deformação Angular: neste modo vibracional, os átomos se movimentam mudando o ângulo de ligação entre três átomos. Podem se movimentar dentro de um plano definido, sem sair deste ou movimentar-se para fora deste plano. A deformação angular com movimentos dentro do plano pode ser ainda:

- Simétrica: quando dois átomos ligados a um terceiro átomo central se movimentam em direção oposta um do outro, aumentando ou diminuindo assim o ângulo de ligação (Tesoura/scissoring).
- Assimétrica: quando os átomos se movimentam angularmente no mesmo sentido em relação a um átomo central (Torção/rocking).

A deformação angular fora do plano também pode ser classificada como:

- Simétrica: ocorrendo quando os átomos se movimentam um para frente e outro para trás do plano (Torção/twisting).
- Assimétrica: que ocorre quando ambos os átomos se movimentam na mesma direção, para frente ou para trás do plano (Balanço/wagging).

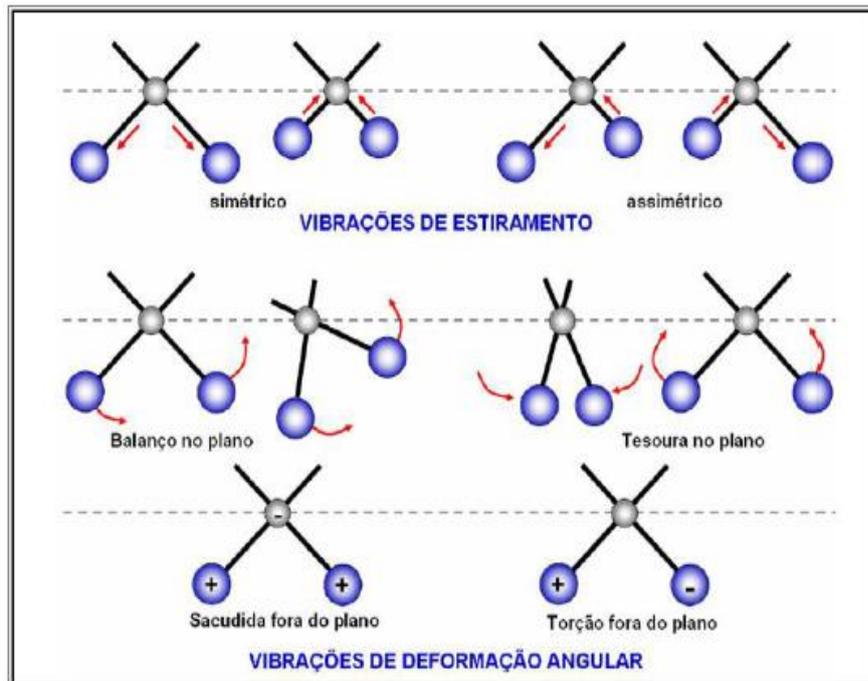


Figura 8 Principais tipos de vibrações moleculares.
Fonte: Pereira (2012).

3.6.2 Espectroscopia no Infravermelho de Terceira Geração - com Interferômetro de Michelson e Transformada de Fourier.

Os instrumentos infravermelhos originais eram do tipo dispersivo, os quais separavam frequências individuais de energia emitida pela fonte de infravermelho, passando pela amostra e a radiação transmitida por dispersão. Um avanço para este método, que era laborioso e demorado, foi empregar um dispositivo óptico muito simples, chamado de interferômetro, que associado a cálculos matemáticos (Transformada de Fourier) trouxe mais facilidade na obtenção dos espectros, na forma de maior velocidade e mais confiabilidade nos resultados (MEDEIROS, 2009). O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências de infravermelho "codificadas" e a partir disso, o sinal pode ser medido muito rapidamente, normalmente na ordem de segundos ou frações do mesmo ao invés de vários minutos.

A maioria dos interferômetros emprega um separador de feixe, que divide o feixe de entrada em dois feixes ópticos. Na Figura 9 está representado o esquema do interferômetro de Michelson com Transformada de Fourier.

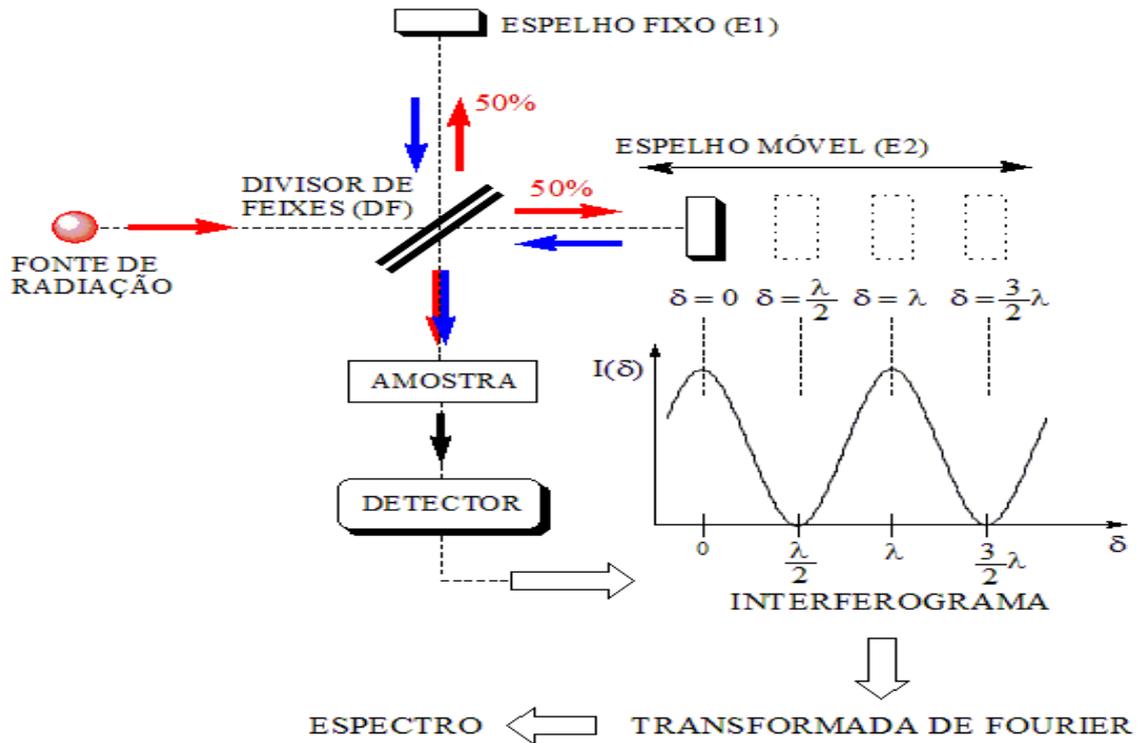


Figura 9 Interferômetro de Michelson com Transformada de Fourier.
Fonte: Rodrigues (2012).

Nesta podemos ver que a radiação é decomposta por um divisor de feixes. Um feixe que vai para um espelho fixo e outro feixe de radiação infravermelha que vai para um espelho móvel. As reflexões dos dois feixes em seus respectivos espelhos se recombina gerando um padrão de interferências que podem ser construtivas ou destrutivas. O sinal que sai do interferômetro é o resultado da soma dos dois feixes e é chamado de interferograma com todas as frequências da fonte de infravermelho sendo medidas simultaneamente. Assim, a utilização do interferômetro resulta em medições extremamente rápidas. O interferômetro de Michelson é comumente o mais usado (CARVALHO, 2007).

A diferença entre os caminhos percorridos pelos dois feixes provenientes do espelho fixo e do espelho móvel é denominado atraso (δ) e o interferograma é gerado a partir do gráfico de intensidade da radiação em função do atraso. Os instrumentos com Transformada de Fourier (FTIR) apresentam melhor sinal/ruído que é uma característica muito importante na obtenção de espectros. Apresentam também melhor eficiência de luminosidade, além de alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, tornando-se cada vez mais eficiente e por isso com boa aceitação no mercado (MEDEIROS, 2009).

3.6.3 A Espectroscopia no Infravermelho Médio-MIR

A espectroscopia no infravermelho médio é capaz de fornecer um perfil químico de um determinado composto por meio do espectro produzido pelas vibrações fundamentais de cada molécula presente no analito. Permite a medição de pequenas variações dos componentes de uma amostra o que torna o método bastante robusto e muito confiável, especialmente para compostos orgânicos os quais são muito complexos. As moléculas que absorvem energia na região do MIR apresentam vibrações em uma ou mais regiões do espectro com sua frequência natural de vibração definida por suas ligações. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência vibracional e assim, os padrões de absorção no infravermelho médio em geral não são exatamente iguais. Portanto, através da espectroscopia MIR, tem-se as informações estruturais das moléculas e suas absorções características, ou seja, a “impressão digital” das moléculas de um determinado composto (BOTELHO, 2014).

Na Tabela 5 estão representadas as regiões espectrais do infravermelho com os respectivos números de onda por cm^{-1} e suas aplicações.

Tabela 5 Regiões espectrais no infravermelho.

Região	Número de onda (cm^{-1})	Amostra a que se aplica
Próximo	12800 a 4000	Materiais comerciais sólidos ou líquidos e misturas gasosas.
Médio	4000 a 200	Sólidos, líquidos ou gases puros, misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
Distante	200 a 10	Espécies inorgânicas ou organometálicas puras e amostras atmosféricas
Mais usado	4000 a 670	Amostras sólidas, líquidas e gasosas.

Fonte: Holler, Skoog e Crouch (2009).

Em resumo, um espectro de absorção infravermelho é exatamente o registro das quantidades e dos tipos de movimentos vibracionais das moléculas presentes no composto em estudo. E é a partir da verificação e do conhecimento das localizações das bandas de absorção de cada grupo funcional, que se torna possível identificar a amostra como também quantificar a concentração de seus componentes através da verificação das intensidades das bandas. No entanto, devido à riqueza de informações da técnica, pode haver sobreposição de informações

no espectro o que pode dificultar a interpretação dos resultados, necessitando-se recorrer a métodos estatísticos (SANTOS, 2007).

3.6.4 Espectroscopia por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Na espectroscopia por ATR, quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe incidente que é refletido aumenta quando o ângulo de incidência em relação a uma reta normal à superfície da amostra se torna maior e acima de certo ângulo crítico. Este fenômeno é chamado de reflexão total. Verifica-se, que durante o processo de reflexão o feixe atua como se ele penetrasse uma pequena distância dentro do meio menos denso (amostra), antes de ocorrer a reflexão. A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda, do índice de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe em relação à normal da interface. A radiação que penetra é chamada de onda evanescente. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, a atenuação do feixe ocorre em comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como refletância total atenuada (ATR).

Espectroscopia no Infravermelho pelo ATR é uma técnica simples e rápida, que vem ganhando bastante atenção nos últimos anos, principalmente por não apresentar necessidade de preparo de amostra, utilizar pequenas quantidades de analito e ser uma técnica não destrutiva. Além disso, apresenta custo relativamente baixo e é ambientalmente correta, pois elimina por completo a utilização de produtos químicos. A espectroscopia no infravermelho pode avaliar inúmeros parâmetros ao mesmo tempo, identificando assim os principais componentes do analito (KAMAL; KAROUI, 2015).

A Figura 10 apresenta um esquema de reflexão de onda evanescente no acessório ATR. Acompanhando a ilustração, verificamos que o feixe de luz incidente no cristal ATR é parcialmente absorvido pela amostra penetrando poucos micrômetros na mesma. A porção refletida perfaz múltiplas reflexões atenuadas chamada de guia de onda.

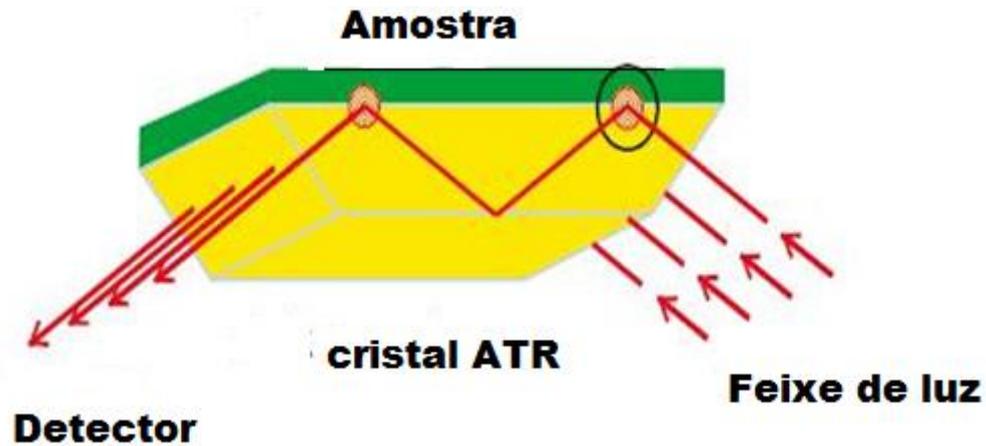


Figura 10 Esquema de reflexão da onda evanescente no ATR.
 Fonte:(<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>)

O acessório ATR é formado por cristal de alto índice de refração, geralmente seleneto de zinco ou diamante (BOTELHO, 2014). A qualidade da medição no ATR pode ser afetada por alguns fatores, tais como, o contato da amostra com o Cristal ATR; o índice de refração da amostra; o comprimento de onda e a fase da onda. No caso de amostras sólidas, depende também da pressão que é exercida durante a medição.

3.6.5 Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lácteos

Nas últimas décadas, a espectroscopia tem se tornando uma poderosa ferramenta para mensurar e investigar características em alimentos, como também para rastrear a autenticidade destes. Especialmente quando associada a técnicas quimiométricas, torna-se um eficiente método de análise que possibilita direcionar a investigação, que por meio da manipulação dos dados obtidos e do grande número de informações oriundas dos espectros, pode decifrar as características de misturas complexas e igualmente identificar pequenas variações nos componentes do analito, além de poder identificar a presença de substâncias estranhas ao produto e caracterizar uma fraude (CUIBUS et al., 2014).

Atualmente, inúmeros métodos instrumentais podem ser utilizados para estabelecer a autenticidade de queijos como também para detectar níveis de adulteração, porém todas essas técnicas são laboriosas e demoradas. Geralmente são bastante caras e requerem mão de obra qualificada, uso de reagentes perigosos e preparação de amostras como, por exemplo, o método cromatográfico, análises físico-químicas, etc. Sendo assim, devido à praticidade e sensibilidade das técnicas de espectroscopia, suas aplicações pela indústria vem crescendo nos últimos anos.

A espectroscopia infravermelha pode ser empregada em lácteos, desde a verificação da qualidade da matéria-prima até o controle dos processos de maturação de queijos e a verificação de aminoácidos livres e contaminantes nos produtos. Pode ser empregada não apenas para comprovar sua autenticidade, mas também para verificar sua denominação de origem (HRUZIKOVA et al., 2012).

Inúmeras técnicas têm sido utilizadas para avaliar uma extensa quantidade de informações sobre o leite e derivados lácteos associados a ferramentas estatísticas. A espectroscopia Raman detectou a adulteração de manteiga com margarina (UYSAL et al., 2013) e também foi utilizada para mapear a composição química do requeijão cremoso (OLIVEIRA et al., 2015). A técnica de fluorescência síncrone detectou 3,0% de óleo vegetal em queijo (DANKOWSKA; MALECKA; KOWALEWSKI, 2015) e a fluorescência resolvida no tempo, foi capaz de identificar leite em pó de vaca mistura a leite em pó de cabras (BRANDÃO et al., 2017a; BRANDÃO et al., 2017b); a espectroscopia infravermelha foi capaz de diferenciar o queijo Turos tradicional produzido pela agricultura familiar, do queijo industrializado (VALKAJ et al., 2014); a espectroscopia FTIR diferenciou a composição de queijos frescos produzidos industrialmente e artesanalmente (FODA et al., 2013); a espectroscopia infravermelha pela técnica do ATR foi capaz de atestar a autenticidade de queijos (HRUZIKOVA et al., 2012). Entretanto, dentre as inúmeras técnicas espectroscópicas, a técnica de Refletância Total Atenuada ou ATR por estar relacionada com a obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio e a eliminação de preparação de amostra, apresenta-se como promissora para utilização em produtos lácteos.

3.7 Quimiometria

O processamento de dados por quimiometria teve início na década de 1970 com o desenvolvimento e a popularização dos microprocessadores e computadores que passaram a fazer parte da rotina de laboratórios de pesquisa. Paralelamente à sofisticação das pesquisas em química e a necessidade de processamento de dados em sistemas de múltiplos parâmetros, surge a quimiometria. Em termos gerais define-se quimiometria como a área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para selecionar condições ótimas para o trabalho de pesquisa e obter o máximo de informações químicas relevantes (NUNES, 2015).

Experimentos envolvendo a espectrofotometria quantitativa envolvem muitos dados e espectros. Para sua resolução, faz-se necessária a utilização de ferramentas passíveis de aplicação de um sistema de equações simultâneas obtidas pela lei de Beer. Para tal a

quimiometria é utilizada por meio da construção de curvas de calibração em cada comprimento de onda, e destas curvas, a partir de soluções padrões para cada analito, vai se estabelecendo constantes de proporcionalidades entre a concentração e a intensidade de absorção. Nestes casos, os métodos multivariados são os mais adequados, pois são capazes de analisar vários compostos ao mesmo tempo, sem se deter nas diferenças espectrais e nem na existência de altas correlações entre os dados (FERREIRA et al., 1999).

Existem áreas e subáreas na quimiometria e entre estas, destacam-se o planejamento de experimento, o reconhecimento de padrões e a calibração multivariada. Na calibração multivariada objetiva-se estabelecer um modelo que relacione uma série de medidas espectrais e a partir deste modelo passa-se a utilizar-se ferramentas tais como a Análise de Componentes Principais (PCA). O PCA é utilizado para identificar a estrutura dos dados, encontrar similaridade entre as amostras e visualizar amostras anômalas, conseguindo-se com isso uma redução na dimensão dos dados e, por conseguinte, facilitar a interpretação dos resultados (SOUZA; POPPI, 2012).

O PCA é a base fundamental da maioria dos métodos modernos para o tratamento dos dados multivariados. Esta consiste na manipulação da matriz dos dados, objetivando representar as variações presentes nas variáveis em estudos, utilizando-se um número menor de fatores. Assim, adequa um novo sistema de eixos (variáveis latentes ou autovetores) que representam as amostras (FERREIRA et al., 1999).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção das amostras de queijo de manteiga

O processo de fabricação das amostras do queijo de manteiga para a pesquisa ocorreu em duas etapas distintas. Na primeira etapa, a massa láctea desnatada e dessorada foi obtida na indústria de laticínios Sertão Seridó. Na segunda etapa, a massa de leite coalhado foi levada até a Usina Escola do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (CTq do Queijo), onde a produção das amostras ocorreu de forma padronizada.

Neste trabalho realizado entre 10 a 16 de agosto de 2017, período de entressafra na região, utilizaram-se dois lotes de leites diferentes para produção das amostras com 35% de gordura e substituição da manteiga de garrafa por óleo de soja de 0 a 100%. Dentro de cada batelada foram produzidos queijos com 0%, de gordura. Foi produzida uma batelada de queijo com 25% e 45% de gordura, fabricadas puras e com fraude. O planejamento experimental de produção das amostras com os percentuais de uso de manteiga de garrafa e óleo vegetal estão apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 0% de gordura, fabricados nos dias 10 e 14 de agosto de 2017.

Queijos	Proporção das gorduras (%)		Quantidade de constituinte (g)		
	Óleo	Manteiga	Massa láctea	Óleo	Manteiga
Amostra 0	0	0	400	0	0

Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 7 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 25% de gordura, fabricados no dia 16 de agosto de 2017.

Queijos	Proporção das gorduras (%)		Quantidade de constituinte (g)		
	Óleo	Manteiga	Massa láctea	Óleo	Manteiga
Amostra 1	0	100	400	0	100
Amostra 6	50	50	400	50	50
Amostra 11	100	0	400	100	0

Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 8 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 35% de gordura, fabricados nos dias 10 e 14 de agosto de 2017.

Queijos	Proporção das gorduras (%)		Quantidade de constituinte (g)		
	Óleo	Manteiga	Massa láctea	Óleo	Manteiga
Amostra 1	0	100	400	0	140
Amostra 2	10	90	400	14	126
Amostra 3	20	80	400	28	112
Amostra 4	30	70	400	42	98
Amostra 5	40	60	400	56	84
Amostra 6	50	50	400	70	70
Amostra 7	60	40	400	84	56
Amostra 8	70	30	400	98	42
Amostra 9	80	20	400	112	28
Amostra 10	90	10	400	126	14
Amostra 11	100	0	400	140	0

Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 9 Demonstrativo da produção de amostras de queijos com 45% de gordura, fabricados no dia 16 de agosto de 2017.

Queijos	Proporção das gorduras (%)		Quantidade de constituinte (g)		
	Óleo	Manteiga	Massa láctea	Óleo	Manteiga
Amostra 1	0	100	400	0	180
Amostra 6	50	50	400	90	90
Amostra 11	100	0	400	180	0

Elaborado pelo próprio autor.

Para a produção de cada queijo foi utilizado 400 g de massa de leite coalhada e a porcentagem de gordura foi adicionada nesta quantidade mássica.

As adulterações foram realizadas nas amostras com 25%, 35% e 45% de gordura. Naquelas com 25% e 45% de conteúdo de gordura, procedeu-se com adulterações de 50% e 100% de substituição de manteiga de garrafa por óleo vegetal (Tabelas 7 e 9, respectivamente). Nas amostras com 35% de gordura, as substituições foram realizadas de 10 em 10% (Tabela 8), sendo estas amostras utilizadas para construção da curva de calibração.

4.1.1 Obtenção da massa láctea (coalhada)

A fabricação e obtenção da massa de leite coalhado, utilizada posteriormente no preparo das amostras de queijos ocorreram na indústria de laticínios Sertão Seridó, a qual é regularmente registrada no Serviço de Inspeção Estadual-SIE/RN. Esta unidade industrial foi originada a partir de uma queijeira artesanal e vem há mais de 30 anos produzindo o queijo de manteiga do Seridó. Nesta indústria destina-se diariamente em média 2000 litros de leite para a produção do queijo de manteiga durante o período de entressafra que vai do mês de agosto até janeiro.

Para este trabalho, acompanhou-se todo o processo de obtenção da massa láctea (coalhada), desde a recepção do leite, proveniente dos produtores locais, até a dessoragem da massa.

O leite utilizado para a produção da massa foi filtrado e desnatado até o teor de 0,65%, 0,8%, 0,7% de gordura nos dias 10, 14 e 16, respectivamente. Em seguida mediu-se a acidez do leite que apresentou valores de 19, 18 e 18 g de ácido láctico por litro, nos dias 10, 14 e 16, respectivamente. O leite foi deixado em repouso em tanque próprio e em seguida adicionado 100 litros de soro-fermento, com acidez titulável entre 60 a 80 g de ácido láctico por litro, para o volume de 2000 litros de leite, ficando em repouso por aproximadamente duas horas. Após este período, iniciou-se o aquecimento até próximo dos 60 °C, quando se adicionou ácido láctico (dissolvido em água na proporção de 1:1) mexendo lentamente até a coagulação total do leite. Após a coagulação, a aquisição da massa se deu com o escoamento do soro e a retirada da massa para o tacho de fundição. Neste momento o pH da massa foi de 5,33, 5,38 e 5,51 nos dias 10, 14 e 16, respectivamente. Uma média de 10 quilos da massa dessorada foi retirada (em cada batelada) e levada até a Usina Escola do IFRN, para finalização da fabricação dos queijos utilizados neste trabalho.

A Figura 11 apresenta a etapa de dessoragem da massa em tanque de 2000 litros na indústria Sertão Seridó. A partir desta etapa, as continuações da fabricação das amostras de queijos de manteiga ocorreram na Usina escola do IFRN.



Figura 11 Dessoragem da massa.

4.1.2 Chegada da massa láctea (coalhada) na Usina Escola

A massa láctea foi levada à Usina Escola (CTq do Queijo), juntamente com as amostras do leite usadas afim de proceder com as análises de acidez, umidade e gordura da primeira e análise de acidez e gordura do leite (Figura 12). Após estes procedimentos, iniciou-se o processo de fabricação dos queijos.



Figura 12 Chegada da massa láctea a Usina escola, juntamente com as amostras de leite e leite pasteurizado para lavagem da massa.

4.1.3 Fabricação das amostras de queijo de manteiga

Na fabricação das amostras de queijo de manteiga, pesou-se 400g de massa láctea e 2g de citrato de sódio. A seguir as amostras foram levadas ao fogo para início do cozimento e fundição. Quando a massa estava homogênea, acrescentou-se 6,0 g de sal e 0,5 g de bicarbonato de sódio (Figura 13). O bicarbonato de sódio embora não seja um sal fundente, sempre foi utilizado pelos queijeiros da região para melhorar a fusão do queijo de manteiga. O bicarbonato de sódio contribui para a troca de cálcio por sódio facilitando a quebra da cadeia proteica e sua ligação com a água e a gordura, emulsificando a massa láctea (MESQUITA, 2012). Já a utilização de sais fundentes é rara na produção do queijo de manteiga na região Seridó e só acontece em “massas difíceis”, segundo os queijeiros, quando se utiliza o citrato de sódio. Entretanto, para a produção das amostras utilizou-se o citrato de sódio de forma padronizada para evitar eventuais problemas na massa.



Figura 13 Pesagem da massa (A), adição do citrato de sódio (B) e aquecimento com adição de bicarbonato de sódio (C).

Continuando o cozimento, acrescentou-se aos poucos a gordura (manteiga de garrafa e óleo vegetal), como apresentado no planejamento exposto nas Tabelas 7, 8 e 9.

Foram fabricadas amostras de queijo sem nenhum tipo de gordura (0% de manteiga de garrafa e 0% de óleo vegetal), com intuito de se fazer um estudo comparativo. Nestas amostras foi feito da mesma forma a cocção da massa e o uso de insumos.

A Figura 14 mostra o processo de pesagem e adição da manteiga de garrafa na massa em fusão.



Figura 14 Pesagem e adição da manteiga de garrafa na massa em fusão.

Após a confecção das amostras de queijo, as mesmas foram enformadas e levadas à câmara fria com temperatura média de 10 °C, onde permaneceram até o dia seguinte quando foram desenformadas, divididas em dois pedaços e embaladas a vácuo. Um dos pedaços foi levado na sequência para o laboratório de Alimentos do IFRN para realização de análises físico-químicas. O outro pedaço foi levado novamente para a câmara onde ficou armazenado até o seu transporte, em recipiente isotérmico, para o Laboratório de Espectroscopia de Materiais - LEM do Departamento de Física no Instituto de Ciências Exatas da UFJF, onde foram realizadas as análises espectroscópicas. Após esta análise as amostras foram embaladas em filme plástico e acondicionadas em geladeira até a realização das análises de Colorimetria, no Laboratório de Alimentos do Departamento de Farmácia da Universidade Federal de Juiz de Fora e análise de Textura Instrumental no Laboratório de Tecnologia de Leite do Instituto de Laticínios Cândido Tostes – ILCT em Juiz de Fora.

4.2 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas (pH, Gordura, Nitrogênio Total, Umidade, Sólidos Totais-ST e Gordura no Extrato Seco-GES) foram realizadas, seguindo as recomendações das análises físico-químicas do Manual dos Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

4.2.1 Determinação do Teor de Gordura do Queijo

Baseia-se na separação e quantificação da gordura por meio do tratamento da amostra com ácido sulfúrico, auxiliado pelo álcool amílico e posterior centrifugação e banho-maria.

4.2.2 Determinação de Proteína pelo método Kjeldahl

O método de Kjeldahl baseia-se na transformação do nitrogênio da amostra em sulfato de amônia através da digestão com ácido sulfúrico p.a. e posterior destilação com liberação da amônia, que é fixada em solução ácida e titulada. Podem-se expressar os resultados em protídeos, multiplicou-se a porcentagem de nitrogênio total por fator específico.

4.2.3 Determinação de Umidade

A umidade foi determinada pela perda de água da massa em condições na qual água e substâncias voláteis foram removidas por evaporação em estufa de secagem.

4.2.4 Determinação de Sólidos Totais (ST) do queijo

Determinado de forma indireta, por meio da diferença de percentual obtida entre o peso total da amostra e o conteúdo de umidade.

4.2.5 Determinação da Gordura do Extrato Seco (GES) do queijo

Trata-se de um termo mais correto para mencionar o teor de gordura de queijos que deve ser calculado sobre a matéria seca, retirando-se o teor de umidade para este cálculo.

4.2.6 Determinação do Potencial Hidrogeniônico

Para a verificação do pH, foi utilizado um pHmetro digital da marca Fortline, que depois de calibrado em duas soluções tampão (pH4 e pH7), foi introduzido diretamente na amostra para obtenção da leitura direta.

4.2.7 Avaliação instrumental da cor

A análise foi feita em triplicata, diretamente nas amostras do queijo que tiveram a parte superficial removida através de corte. Foi utilizado nesta pesquisa o aparelho Chroma Meter CR400 de marca Konica Minolta, de fabricação japonesa. Precedeu-se a calibração do aparelho utilizando-se uma placa de cerâmica branca, antes das análises.

Nas análises colorimétricas foram examinados os parâmetros específicos: L^* , o qual indica a claridade ou luminosidade, variando de 0 (preto) a 100 (branco); a^* e b^* , os quais relacionam-se com a cromaticidade, variando o a^* de verde (-) a vermelho (+) e o b^* de azul (-) ao amarelo (+). Segundo Wadhvani e McMahon (2012), pelo fato da combinação de a^* e b^* gerar uma melhor indicação de cor em comparação à observação dos valores individuais, foi mensurado também o ângulo Hue, que é uma relação entre a^* e b^* , sendo calculado como o inverso da tangente de (b^*/a^*). Este parâmetro refere-se à cor em relação à luminosidade e pureza. Examinou-se também o parâmetro (C) Chroma que se refere à saturação da cor.

4.2.8 Perfil de textura instrumental

As amostras foram cortadas em cubos de 20 mm de aresta. Os cubos foram embalados individualmente em filme PVC, acondicionados em sacos plásticos resistentes a penetração de água e mantidos em banho de água gelada a 10 °C por 1h e 30 min antes do início dos testes.

A textura foi avaliada pela análise do perfil de textura (TPA). Nesta análise foi utilizado o aparelho CT3 Texture Analyzer (Brookfield, Middleboro, USA). As amostras foram comprimidas em 30 %, com velocidade de 1mm/s e célula de carga em 4500 g por dois ciclos, por um cilindro de 50,8 mm de diâmetro e 20 mm de altura. As amostras com 20 mm² de aresta foram analisadas em quadruplicata.

Nos ensaios, os parâmetros medidos foram dureza, coesividade, elasticidade, mastigabilidade, adesividade e gomosidade.

4.3 Análise de Espectroscopia no Infravermelho Médio por Reflectância Total Atenuada.

As amostras de queijo foram mantidas em embalagem a vácuo no refrigerador em temperatura de 5 °C, devidamente identificadas, até o momento das análises. Foram preparadas uma a uma no Laboratório de Produtos e Processos do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, onde, cada queijo foi submetido a um corte padrão, obtendo-se três

amostragens de diferentes locais, evitando-se a superfície e as bordas laterais. Foi utilizado um cilindro de vidro (dimensões: 20 mm de diâmetro x 20 mm de altura), o qual serviu de molde (Figura 15B) para a padronização do tamanho das amostras a serem analisadas no espectrômetro infravermelho. A Figura 15 está demonstrando também o acondicionamento das amostras e o ATR com o molde de corte das amostras no momento da execução da análise espectroscópica.

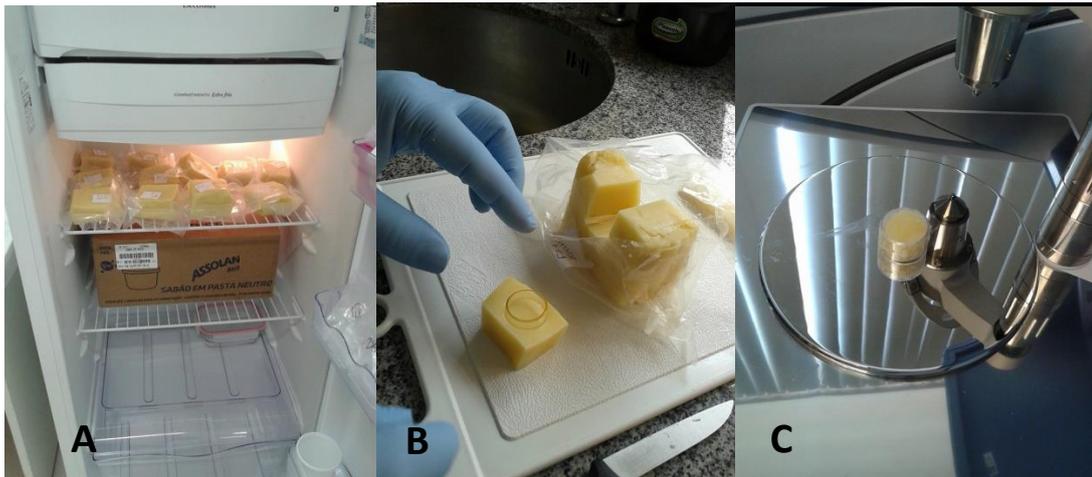


Figura 15 Acondicionamento (A), corte (B) e acoplagem da amostra no ATR (C).
Fonte: (Próprio autor).

Após os cortes, as amostras foram levadas ao Laboratório de Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, onde foram analisadas em um espectrômetro MIR (Modelo VERTEX 70) marca Bruker, com acessório ATR e Software OPUS 6.5. As medidas foram realizadas em absorvância com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 64 scans no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (comprimento de onda de 2,5 a $25\mu\text{m}$). O acessório ATR da marca Bruker foi acoplado ao aparelho de Infravermelho. O acessório ATR A225 tem o diamante como superfície de reflexão que, além de apresentar alto índice de reflectividade, é um dos elementos mais duros da natureza e ainda apresenta um alcance espectral de 50.000 a 50 cm^{-1} .

Os dados foram analisados nos softwares Excel, OriginPro 8.0 e Minitab. Os dados espectrais foram coletados em triplicata. Antes da colocação de cada amostra no aparelho, procedeu-se com o “Background” e só após foi colocada a amostra de queijo diretamente no cristal de diamante, fazendo-se leve pressão para obtenção de maior contato entre a amostra e o cristal.

Antes e depois de cada análise, o cristal ATR foi limpo com tecido de celulose macio embebido em n-hexano e posteriormente em acetona.

A radiação produzida passou pelo cristal em direção a amostra e foi refletida em sua superfície interna. Assim, o feixe de luz penetrou superficialmente na amostra ($0,5 \mu\text{m} - 5,0 \mu\text{m}$) quando houve absorção energia sendo, portanto, a radiação incidente atenuada. Ocorreu também múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra e o espectro de absorção foi obtido em poucos segundos.

4.4 Análise de componentes principais (PCA)

Para um estudo completo dos espectros e avaliação das fraudes com adição de óleo vegetal é importante ter como auxílio alguma ferramenta matemática que permita uma avaliação de modo mais criterioso e sistemático do conjunto de informações geradas pelos espectros. Segundo Ribeiro (2012), a interpretação dos espectros de forma pontual pode trazer poucas informações. Sendo assim, neste trabalho foi utilizada a quimiometria com a Análise de Componentes Principais (PCA), a qual utiliza uma transformação ortogonal (ortogonalização de vetores) para converter um conjunto de observações de variáveis possivelmente correlacionadas num conjunto de valores de variáveis linearmente não correlacionadas chamadas de componentes principais. No estudo do PCA, foram utilizados os espectros do óleo puro, manteiga de garrafa pura, massa láctea (queijo sem gordura) e as amostras com 35% de gordura (com e sem fraudes). As faixas de número de onda compreendidas entre 3500 a 2800 cm^{-1} , 1800 a 1050 cm^{-1} e 750 a 650 cm^{-1} foram submetidas a cálculos de análise de componentes principais utilizando-se o software MINITAB 16. Basicamente os dados foram dispostos na forma de linhas e colunas, sendo as linhas correspondentes aos dados de absorbância de cada amostra e as colunas aos números de onda.

4.5 Análise estatística

Para avaliação dos resultados obtidos nas análises físico-química, colorimétrica e os parâmetros de textura, foi utilizada estatística descritiva por meio de medidas de posição e dispersão (média e desvio padrão).

Os resultados das médias para os queijos com igual teor de gordura foram comparados utilizando a análise de variância (ANOVA – *One Way*) associada ao teste de Tukey para comparação entre as amostras. Já os resultados da comparação dos queijos com diferentes teores

de gordura foram computados por análise de variância (ANOVA – *Two Way*), pois esta não visa avaliar apenas o efeito principal de cada variável independente, mas também se há alguma interação entre elas. Posteriormente foi aplicado o teste de Tukey.

Todas as análises estatísticas foram realizadas com nível de significância de 95%, utilizando-se os *softwares* OriginPro 2015 e no [R] (www.r-project.org).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Físico-química

A Tabela 10 apresenta os resultados das médias e desvios padrão obtidos com as análises físico-químicas dos queijos com diferentes teores de gordura (0, 25%, 35% e 45%) e substituições de manteiga de garrafa por óleo vegetal (0 a 100% de substituição).

Tabela 10 Análise físico-química das amostras de queijo de manteiga estudadas. Resultado expresso em média \pm desvios padrão.

Teor de gordura no queijo (%)	Substituição de manteiga por óleo (%)	Físico química				
		Proteína (%)	Umidade (%)	Gordura (%)	GES (%)	pH
0	-	24,56 ($\pm 1,64$)	54,71 ($\pm 2,41$)	6,00 ($\pm 0,89$)	13,21 ($\pm 1,24$)	5,15 ($\pm 0,16$)
25	0	23,62 ($\pm 0,16$)	46,65 ($\pm 0,32$)	19,73 ($\pm 0,64$)	36,74 ($\pm 1,81$)	5,29 ($\pm 0,11$)
	50	24,79 ($\pm 1,44$)	46,79 ($\pm 0,14$)	20,67 ($\pm 1,15$)	39,47 ($\pm 2,76$)	5,39 ($\pm 0,08$)
	100	23,96 ($\pm 0,25$)	43,80 ($\pm 1,83$)	20,67 ($\pm 1,15$)	35,60 ($\pm 1,16$)	5,32 ($\pm 0,10$)
35	0	20,45 ($\pm 0,71$)	39,91 ($\pm 1,26$)	31,17 ($\pm 1,17$)	51,58 ($\pm 0,59$)	5,40 ($\pm 0,34$)
	10	20,69 ($\pm 0,40$)	39,74 ($\pm 2,99$)	30,58 ($\pm 0,74$)	50,27 ($\pm 2,02$)	5,33 ($\pm 0,23$)
	20	20,95 ($\pm 0,68$)	37,48 ($\pm 4,63$)	31,00 ($\pm 1,97$)	50,29 ($\pm 6,32$)	5,21 ($\pm 0,10$)
	30	21,29 ($\pm 1,12$)	37,77 ($\pm 4,15$)	30,42 ($\pm 1,20$)	48,86 ($\pm 1,26$)	5,24 ($\pm 0,18$)
	40	21,30 ($\pm 0,76$)	36,77 ($\pm 5,13$)	32,83 ($\pm 0,75$)	52,47 ($\pm 4,86$)	5,10 ($\pm 0,02$)
	50	21,82 ($\pm 1,40$)	38,01 ($\pm 0,90$)	32,80 ($\pm 0,69$)	53,68 ($\pm 1,52$)	5,17 ($\pm 0,08$)
	60	21,02 ($\pm 1,42$)	40,15 ($\pm 2,60$)	33,70 ($\pm 1,83$)	56,44 ($\pm 1,03$)	5,22 ($\pm 0,12$)
	70	20,74 ($\pm 1,15$)	39,41 ($\pm 3,32$)	31,83 ($\pm 0,68$)	52,51 ($\pm 3,06$)	5,16 ($\pm 0,01$)
	80	20,69 ($\pm 0,10$)	39,07 ($\pm 2,72$)	32,60 ($\pm 0,89$)	53,44 ($\pm 3,37$)	5,13 ($\pm 0,04$)
	90	20,33 ($\pm 1,56$)	39,23 ($\pm 2,83$)	32,64 ($\pm 1,13$)	53,55 ($\pm 4,32$)	5,15 ($\pm 0,06$)
45	100	21,58 ($\pm 1,11$)	39,37 ($\pm 2,73$)	32,00 ($\pm 1,83$)	54,02 ($\pm 4,76$)	5,13 ($\pm 0,10$)
	0	20,06 ($\pm 0,01$)	39,72 ($\pm 0,23$)	32,33 ($\pm 0,15$)	53,75 ($\pm 0,03$)	5,32 ($\pm 0,21$)
	50	21,07 ($\pm 1,90$)	39,19 ($\pm 1,78$)	32,42 ($\pm 1,18$)	53,64 ($\pm 1,04$)	5,22 ($\pm 0,08$)
	100	19,30 ($\pm 0,65$)	41,10 ($\pm 0,37$)	32,33 ($\pm 0,58$)	55,18 ($\pm 0,86$)	5,31 ($\pm 0,08$)

Praticamente todas as amostras de queijo de manteiga analisadas apresentaram-se dentro dos padrões oficiais da legislação brasileira, inclusive aquelas que foram submetidas à adulteração com óleo vegetal. De acordo com o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Queijo de Manteiga, do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2006), este produto deve apresentar um teor de gordura nos sólidos totais variando entre 25 e 55%, devendo conter um teor máximo de umidade de 54,9% m/m. Em relação ao conteúdo de umidade, o teor máximo encontrado foi de 54,71% no queijo sem gordura. Para a GES (gordura no extrato seco), apenas o queijo com 35% de gordura (60% de substituição) e aquele com 45% de gordura (100% de substituição) ficaram com gordura no extrato seco superior ao estabelecido pela legislação. Pode-se verificar de uma maneira geral, que inclusive as amostras de queijo fraudadas com óleo vegetal apresentaram teores de gordura dentro do estabelecido pela legislação vigente. Este fato demonstra que somente as análises físico-químicas não foram suficientes para detectar a presença deste tipo de fraude, havendo a necessidade de utilização de técnicas mais inovadoras e eficientes, como a espectroscopia no infravermelho.

Apenas a amostra produzida sem nenhum tipo de gordura gerou resultados relativamente diferentes e fora do padrão para os percentuais de umidade, proteína e GES, como esperado. Esta amostra foi utilizada apenas com o intuito de gerar uma caracterização da massa láctea utilizada para a produção dos queijos, não se enquadrando, portanto como um característico queijo de manteiga.

As análises físico-químicas não foram suficientes para detecção de fraudes econômicas neste tipo de produto, especialmente devido a insipiência do Regulamento Técnico de Identidade quando este caracteriza apenas a umidade máxima e a gordura nos sólidos totais. Assim, a adição de óleo vegetal não foi capaz de trazer alterações nos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação.

Devido à natureza biológica dos dados, com riquezas de informações e muitas variações, foi necessário a aplicação de vários testes estatísticos para análise da homogeneidade de variâncias, tais como o Bartlett, Levine, que são sensíveis a desvios da normalidade (distribuição não normal). Aplicou-se também o teste estatístico Brown-Forsythe, recomendado em amostragens muito pequenas, as quais podem apresentar correlações altas entre os desvios. Em seguida realizou-se a análise de variância (ANOVA) com teste de Tukey, para avaliação das fraudes nos queijos com 25%, 35% e 45% de teor de gordura. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Comparação entre teor de fraude de três grupos distintos (0%, 50% e 100% de substituição da manteiga de garrafa por óleo de soja). Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados, em cada grupo diferenciado pelo teor de gordura (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0,05$).

0% Fraude				
Amostra	Proteína (%)	Umidade (%)	Gordura (%)	GES (%)
Massa Láctea	24,56 ($\pm 1,64$)	54,71 ($\pm 2,41$) ^a	6,00 ($\pm 0,89$) ^a	13,21 ($\pm 1,24$) ^a
25% Gordura	23,62 ($\pm 0,16$)	46,65 ($\pm 0,32$) ^b	19,73 ($\pm 0,64$) ^b	36,74 ($\pm 1,81$) ^b
35% Gordura	20,46 ($\pm 0,71$)	39,91 ($\pm 1,26$) ^c	31,17 ($\pm 1,17$) ^c	51,58 ($\pm 0,59$) ^c
45% Gordura	20,06 ($\pm 0,01$)	39,72 ($\pm 0,23$) ^c	32,33 ($\pm 0,15$) ^c	53,75 ($\pm 0,03$) ^c
50% Fraude				
Amostra	Proteína (%)	Umidade (%)	Gordura (%)	GES (%)
Massa Láctea	24,56 ($\pm 1,64$) ^a	54,71 ($\pm 2,41$) ^a	6,00 ($\pm 0,89$) ^a	13,21 ($\pm 1,24$) ^a
25% Gordura	24,79 ($\pm 1,44$) ^a	46,79 ($\pm 0,14$) ^b	20,67 ($\pm 1,15$) ^b	39,47 ($\pm 2,76$) ^b
35% Gordura	21,82 ($\pm 1,40$) ^a	38,01 ($\pm 0,90$) ^c	32,80 ($\pm 0,69$) ^c	53,68 ($\pm 1,52$) ^c
45% Gordura	21,07 ($\pm 1,90$) ^a	39,19 ($\pm 1,78$) ^c	32,42 ($\pm 1,18$) ^c	53,64 ($\pm 1,04$) ^c
100% Fraude				
Amostra	Proteína (%)	Umidade (%)	Gordura (%)	GES (%)
Massa Láctea	24,56 ($\pm 1,64$) ^a	54,71 ($\pm 2,41$) ^a	6,00 ($\pm 0,89$) ^a	13,21 ($\pm 1,24$)
25% Gordura	23,96 ($\pm 0,25$) ^{ab}	43,80 ($\pm 1,83$) ^b	20,67 ($\pm 1,15$) ^b	35,60 ($\pm 1,16$)
35% Gordura	21,58 ($\pm 1,11$) ^{ab}	39,37 ($\pm 2,73$) ^b	32,00 ($\pm 1,83$) ^c	54,02 ($\pm 4,76$)
45% Gordura	19,30 ($\pm 0,65$) ^b	41,10 ($\pm 0,37$) ^b	32,33 ($\pm 0,58$) ^c	55,18 ($\pm 0,86$)

Homogeneidade de variâncias verificadas pelos seguintes testes: Bartlett, Levene (Desvios absolutos) Levene (Desvios quadrático), Brown-Forsythe. Análise de Variância verificada por ANOVA para comparar amostras entre si dentro do mesmo grupo. Teste de comparações múltiplas de Tukey (TukeyHSD) foi realizado para diferenciação entre os grupos estatisticamente diferentes obtidos pela ANOVA Two-way. Letras diferentes entre linhas representam diferença estatística entre amostras do mesmo grupo. Letras iguais entre linhas, as amostras são iguais estatisticamente.

Na pesquisa de proteína da massa láctea, em relação as amostras de queijos sem substituição, não foi possível realizar a análise de variância, pois entre estas não encontrou-se homocedasticidade (variâncias iguais) que é uma das premissas para aplicação desta análise. O mesmo aconteceu para os valores do extrato seco desengordurado referente às amostras com 100% de substituição.

Estudando-se somente a amostra com 0% de gordura (massa láctea) e as de queijo de manteiga sem fraude com 25%, 35% e 45% de manteiga de garrafa (0% de substituição), pode-se verificar que em relação a gordura e GES, há um aumento no teor destes componentes com o aumento da adição de manteiga de garrafa, visto que a gordura do queijo de manteiga advém da própria manteiga de garrafa, sendo evidenciada pela análise estatística apresentada na Tabela

12. Já em relação aos itens proteína e umidade, há uma diminuição destes componentes com o aumento da adição de manteiga de garrafa no queijo. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 16.

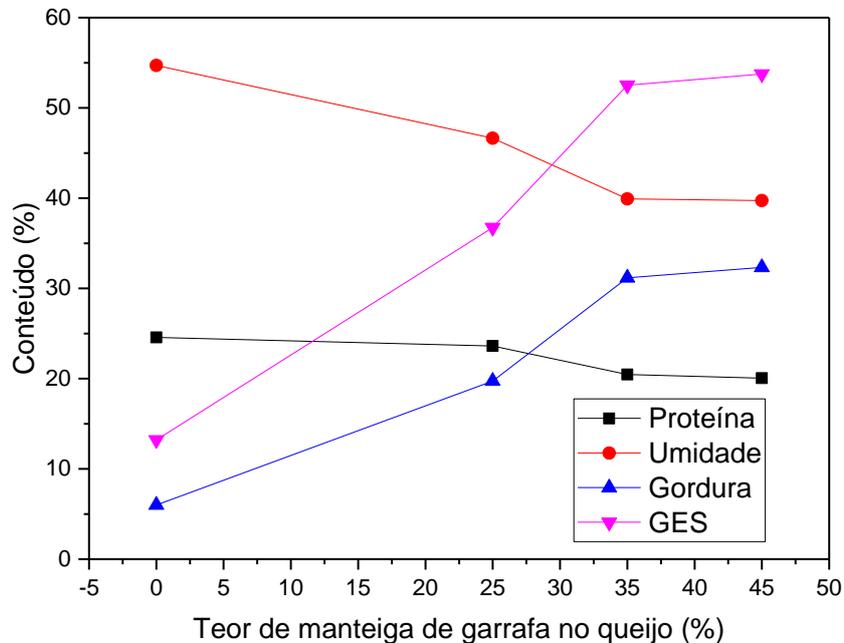


Figura 16 Variação nos teores de proteína, umidade, gordura e GES na massa láctea e nos queijos de manteiga sem fraude (25%, 35% e 45% de adição de manteiga de garrafa). Sendo GES – gordura no extrato seco.

Na Figura 16 pode-se observar que a massa láctea apresentou o maior teor proteico, e este componente foi diminuindo do queijo menos gorduroso (25% de gordura) para o mais gorduroso (45% de gordura). A queda no conteúdo proteico advém do próprio processo de fabricação do queijo de manteiga, onde há adição de gordura (manteiga de garrafa) havendo substituição de massa láctea pela gordura na concentração desejada.

Observa-se que há uma correlação direta entre teor de proteína e água, mas estes são inversamente correlacionados ao conteúdo de gordura presente. Segundo Arslan et al. (2014), um aumento nos teores de proteína dos queijos leva ao aumento da capacidade de ligação com a água, resultando então em um aumento do teor de umidade. Ainda, um reduzido conteúdo de gordura em queijos resulta em maior interação entre moléculas de caseína, obtendo-se assim matriz proteica mais densa (FONTAN, 2013). Alguns estudos relatam comportamento semelhante aos observados neste trabalho. Arslan et al. (2014), ao estudar a utilização de óleo de milho na produção de queijo branco turco, notou que a substituição da gordura do leite por óleo afetou significativamente os níveis de gordura e proteína. À medida que houve diminuição

no teor de gordura, o teor de umidade e proteína aumentou, estando estas, portanto inversamente relacionadas ao conteúdo de gordura presente no leite destinado à fabricação dos queijos. Nassu et al. (2009) ao estudarem seis marcas de queijo de manteiga (três de produção industrial e três artesanais), constatou que, dentre as marcas analisadas, aquelas com menores teores de gordura apresentaram maior conteúdo proteico, sendo o contrário também observado.

Mesquita (2012), também encontrou resultados semelhantes para a análise físico-química de queijos produzidos em três e cinco unidades produtoras diferentes, respectivamente. As amostras comerciais por eles analisadas foram diferentes entre si em relação a todos os parâmetros físico-químicos analisados, mas mesmo assim, estavam dentro dos padrões do Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Queijo de Manteiga, demonstrando a dificuldade em caracterizar fraude.

Foi realizada também análise entre os grupos de amostras produzidas com 0, 50 e 100% de substituição, aplicando-se a Two-way ANOVA e o Teste de Tukey. No geral, a substituição de manteiga de garrafa por óleo vegetal não trouxe alterações significativas nos dados das análises físico-químicas quando se comparou os grupos entre si. Encontraram-se os seguintes valores de p: proteína $p = 0,91$; umidade $p = 0,38$; GES $p = 0,69$ e Gordura $p = 0,89$. Ou seja, o valor de p foi sempre maior que 0,05%, significando que as amostras não foram diferentes estatisticamente.

5.2 Avaliação instrumental da cor

A colorimetria é usada para quantificar e descrever fisicamente a percepção humana da cor. Instrumentos de medição podem identificar diferenças imperceptíveis ao olho nu. De acordo com Wadhvani e McMahon (2012), quando a cor do queijo não é aceita pelo consumidor, provavelmente o sabor e a textura não serão nem avaliados, e isto mostra a influência da cor sobre a aceitabilidade de um alimento.

A cor dos queijos em geral está diretamente ligada ao teor de gordura presente no leite e aos processos tecnológicos de fabricação. A gordura do leite pode sofrer interferências do clima, estação do ano, período de lactação, teor de carotenoides presentes no leite, etc (PERRY, 2004).

Os dados obtidos sobre coloração estão apresentados na Tabela 12 para os queijos e as respectivas fraudes. A Tabela 13 apresenta a estatística referente à massa láctea e os queijos sem fraude nos diferentes teores de gordura (25, 35 e 45%). A Tabela 14 refere-se aos resultados obtidos para a manteiga de garrafa e óleo de soja puros.

Tabela 12 Análises colorimétricas dos queijos. Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Sobrescritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados comparando-se as substituições de 0, 50 e 100% de fraude (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0,05$).

Teor de gordura no queijo (%)	Substituição de manteiga por óleo (%)	Parâmetros				
		L*	a*	b*	Hue	C
0	-	75,66 ($\pm 0,3$)	-3,73 ($\pm 0,0$)	16,15 ($\pm 0,7$)	103,02 ($\pm 0,5$)	17,08 ($\pm 0,21$)
25	0	68,67 ($\pm 1,8$) ^a	-2,93 ($\pm 0,6$) ^a	19,78 ($\pm 0,2$) ^a	98,42 ($\pm 0,2$) ^a	20,00 ($\pm 0,21$) ^a
	50	68,87 ($\pm 1,1$) ^a	-3,39 ($\pm 0,1$) ^b	16,85 ($\pm 0,7$) ^b	101,39 ($\pm 0,8$) ^b	17,18 ($\pm 0,71$) ^b
	100	65,20 ($\pm 2,5$) ^a	-4,13 ($\pm 0,0$) ^c	11,57 ($\pm 0,7$) ^c	109,69 ($\pm 1,2$) ^c	12,30 ($\pm 0,70$) ^c
35	0	71,98 ($\pm 7,1$) ^a	-2,54 ($\pm 1,5$) ^a	22,68 ($\pm 2,0$) ^a	96,92 ($\pm 2,2$) ^c	24,43 ($\pm 0,23$) ^a
	10	70,70 ($\pm 6,1$)	-2,99 ($\pm 0,9$)	21,68 ($\pm 2,5$)	97,60 ($\pm 1,8$)	23,81 ($\pm 0,45$)
	20	71,05 ($\pm 6,2$)	-3,14 ($\pm 0,9$)	22,2 ($\pm 2,1$)	97,98 ($\pm 1,5$)	24,04 ($\pm 0,73$)
	30	70,61 ($\pm 3,3$)	-3,06 ($\pm 0,8$)	20,72 ($\pm 1,2$)	98,43 ($\pm 1,6$)	21,90 ($\pm 0,20$)
	40	70,60 ($\pm 2,6$)	-3,27 ($\pm 0,5$)	19,78 ($\pm 1,2$)	99,37 ($\pm 0,8$)	21,17 ($\pm 0,52$)
	50	69,39 ($\pm 6,0$) ^b	-3,32 ($\pm 0,6$) ^a	19,16 ($\pm 2,1$) ^b	99,88 ($\pm 0,7$) ^b	20,76 ($\pm 0,30$) ^b
	60	68,98 ($\pm 5,0$)	-3,23 ($\pm 0,5$)	17,42 ($\pm 2,8$)	100,50 ($\pm 0,1$)	19,77 ($\pm 0,12$)
	70	68,62 ($\pm 5,4$)	-3,31 ($\pm 0,4$)	16,81 ($\pm 2,2$)	102,91 ($\pm 2,4$)	18,72 ($\pm 0,14$)
	80	68,05 ($\pm 6,0$)	-3,38 ($\pm 0,3$)	15,07 ($\pm 2,7$)	103,00 ($\pm 1,2$)	17,42 ($\pm 0,24$)
	90	68,54 ($\pm 7,0$)	-3,64 ($\pm 0,2$)	14,01 ($\pm 3,0$)	104,84 ($\pm 2,2$)	16,58 ($\pm 0,18$)
45	100	68,57 ($\pm 4,4$) ^c	-3,96 ($\pm 0,2$) ^a	12,15 ($\pm 2,8$) ^c	108,60 ($\pm 4,2$) ^a	14,71 ($\pm 0,20$) ^c
	0	72,77 ($\pm 1,6$) ^a	-1,93 ($\pm 0,1$) ^a	24,04 ($\pm 0,5$) ^a	94,60 ($\pm 0,4$) ^a	24,13 ($\pm 0,51$) ^a
	50	70,38 ($\pm 1,2$) ^{ab}	-3,07 ($\pm 0,0$) ^b	18,59 ($\pm 0,7$) ^b	99,40 ($\pm 0,3$) ^b	18,84 ($\pm 0,69$) ^b
	100	68,04 ($\pm 2,3$) ^b	-3,77 ($\pm 0,1$) ^c	9,85 ($\pm 0,5$) ^c	110,97 ($\pm 1,1$) ^c	10,55 ($\pm 0,55$) ^c

Tabela 13 Resultado das médias e desvios padrão obtidos com as análises colorimétricas realizadas na massa láctea e nos queijos sem fraude (25, 35 e 45% de manteiga de garrafa). Subscritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0.05$)

Amostra	L*	a*	b*	Hue	C
Massa Láctea	76.66 ± 0.33^a	-3.73 ± 0.04^c	16.67 ± 0.21^c	103.61 ± 0.06^a	17.08 ± 0.21^a
25% Gordura	68.68 ± 1.89^c	-2.93 ± 0.07^b	19.79 ± 0.21^b	98.42 ± 0.23^a	20.00 ± 0.21^a
35% Gordura	77.78 ± 0.86^a	-3.62 ± 0.86^c	24.26 ± 0.21^a	98.51 ± 0.19^a	24.43 ± 0.23^b
45% Gordura	72.77 ± 1.62^b	-1.93 ± 0.15^a	24.05 ± 0.52^a	94.60 ± 0.45^c	24.13 ± 0.51^c

Tabela 14 Resultado das médias e desvios padrão obtidos com as análises colorimétricas realizadas na manteiga de garrafa e óleo puros.

Amostra	Parâmetros			
	L*	a*	b*	Hue°
Manteiga de garrafa pura	81,30 ($\pm 0,4$)	-2,19 ($\pm 0,0$)	12,40 ($\pm 0,2$)	103 ($\pm 0,5$)
Óleo de soja puro	92,62 ($\pm 0,1$)	-1,48 ($\pm 0,0$)	4,36 ($\pm 0,0$)	144 ($\pm 0,4$)

Na avaliação instrumental da cor, todos os parâmetros analisados, diferenciaram-se estatisticamente quando comparados em relação à substituição da manteiga de garrafa por óleo vegetal em 0, 25, 50 e 100%. Apenas o parâmetro L*(luminosidade), não apresentou diferença estatística nas amostras com 25% de gordura (Tabela 13).

Observando os resultados da Tabela 12 pode-se constatar que nos queijos sem fraude (0% de substituição), com o aumento do teor de gordura houve o aparecimento de uma coloração mais acentuada. Nestes queijos, o parâmetro b* apresentou valores maiores e mais positivos, caracterizando então uma coloração mais amarelada. Este comportamento se deve ao fato de que a cor do queijo de manteiga sofre influência quase que exclusivamente pelo ingrediente manteiga de garrafa, a qual contém carotenoides que conferem cor ao queijo (ALMEIDA, 2008). Segundo Wadhvani e McMahon (2012), a remoção de parte da gordura em queijos proporciona um aspecto mais translúcido ao produto. Estes, ao estudarem queijos Cheddar com diferentes teores de gordura observaram que houve um aumento no valor de b* com o aumento deste componente presente nos queijos.

Nas medidas instrumentais da cor, a reflexão da luz sobre o objeto é detectada em escala de três elementos L*, a*, b* (sistema Hunter Lab e CIELAB), os quais removem a subjetividade envolvida na discussão de cor (RAPHAELIDES; GRIGOROPOULOU; PETRIDIS 1998;). Em relação ao ângulo Hue, observou-se valores próximos a 90°, os quais caracterizam a coloração amarela. Os queijos mais gordurosos apresentaram os menores valores para este parâmetro. Segundo Wadhvani e McMahon (2012), quanto menor o valor de Hue, maior tendência à tonalidade laranja e a faixa entre 40° a 90° caracteriza a transição de laranja para amarelo. O valor de C, que refere-se a saturação da cor, não é muito estudado em queijos. No entanto, nesta pesquisa, verificou-se a influência da gordura animal (manteiga de garrafa) no aumento da saturação da cor deste tipo de queijo. Verificou-se também que quanto maior a substituição da manteiga de garrafa por óleo vegetal, menos saturada se tornava a cor destes queijos.

Ao analisar a influência da fraude sobre o aspecto de coloração dos queijos na Tabela 12, verificou-se que o comportamento das amostras de queijos com adição de óleo vegetal demonstrou alteração gradual na coloração. De maneira geral a substituição de manteiga de garrafa por óleo de soja resultou em queijos mais translúcidos, com coloração amarela menos acentuada e por isso menores valores de b* e maiores ângulos Hue. Uma cor menos acentuada para o amarelo ocorreu na medida em que se aumentou o índice de fraude. Estas alterações verificadas com o aumento da adição de óleo foram compatíveis com os resultados apresentados pelo óleo de soja puro e manteiga de garrafa pura (Tabela 14), mostrando que o aumento da adição de óleo no queijo levou consigo a influência da coloração deste ingrediente puro.

Na avaliação do parâmetro colorimétrico “a*”, com transição do verde para o vermelho, houve também um padrão de variação. Com o aumento da adição de óleo nos queijos, houve tendência a um valor de “a*” mais negativo, ou seja, um queijo menos avermelhado. Este comportamento, entretanto, não teve uma influência direta vinda dos componentes puros manteiga de garrafa e óleo puros, pois na Tabela 15, o valor de “a*” para óleo de soja é menos negativo do que o da manteiga. Este comportamento pode estar associado à interferência de carotenoides (beta-caroteno) presentes na manteiga de garrafa, que alteraram o padrão de percepção da cor vermelha (ALMEIDA, 2008).

De maneira geral o aumento do teor de manteiga de garrafa presente nos queijos, trouxe como consequência um aumento nos níveis de claridade e da cromaticidade do azul para o amarelo, confirmando pesquisa realizada por Mesquita (2012) que afirmou haver uma correlação entre luminosidade e a cor amarela do queijo de manteiga do Seridó.

A Figura 17 apresenta a influência da manteiga de garrafa na coloração final do queijo de manteiga com alteração da cor nos queijos produzidos com 0%, 25 e 45% de manteiga de garrafa.



Figura 17 Variação na coloração dos queijos de manteiga com diferentes percentuais de manteiga de garrafa: A – 0%, B – 25% e C – 45%.

5.3 Análise do perfil de textura

A textura é o atributo que resulta das propriedades físicas de uma substância e em geral é avaliada por métodos instrumentais. Assim, todo queijo tem sua textura influenciada por sua composição, especialmente pelo seu teor proteico, de gordura e água presente na amostra.

A caracterização reológica de queijos foi obtida por testes que envolvem aplicação de uma certa tensão. A reação do queijo a esta tensão são deformações que podem ser referidas como dureza, coesividade, elasticidade, mastigabilidade, adesividade, gomosidade, entre outras (FONTAN, 2013).

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos nas análises de perfil de textura.

Tabela 15 Perfis de textura obtidos para os diferentes queijos. Resultados expressos pela média \pm desvio padrão. Subscritos indicam diferenças significativas entre os parâmetros analisados, em cada grupo de teor de gordura (ANOVA, TukeyHSD, $p < 0.05$).

Teor de gordura no queijo (%)	Substituição de manteiga por óleo (%)	Parâmetro					
		Dureza (N)	Coesividade	Elasticidade (mm)	Mastigabilidade (J)	Adesividade (J)	Gomosidade (g)
25	0	23,96($\pm 5,22$) ^a	0,720($\pm 0,050$) ^a	5,140($\pm 0,098$) ^a	0,088($\pm 0,017$) ^a	3,80x10 ⁻⁴ ($\pm 4,94$ x10 ⁻⁴) ^a	1747,85($\pm 299,94$) ^a
	50	12,96($\pm 3,87$) ^a	0,773($\pm 0,055$) ^{ab}	5,177($\pm 0,076$) ^a	0,051($\pm 0,013$) ^b	1,00 x10 ⁻⁴ ($\pm 5,00$ x10 ⁻⁵) ^a	1009,70($\pm 271,41$) ^b
	100	20,11($\pm 3,66$) ^{ab}	0,810($\pm 0,008$) ^b	4,955($\pm 0,222$) ^a	0,081($\pm 0,015$) ^{ab}	8,20 x10 ⁻⁴ ($\pm 6,98$ x10 ⁻⁴) ^a	1662,30($\pm 318,10$) ^{ab}
35	0	12,64($\pm 3,87$) ^a	0,610($\pm 0,030$) ^a	4,133($\pm 0,101$) ^a	0,031($\pm 0,007$) ^a	1,22 x10 ⁻³ ($\pm 1,57$ x10 ⁻³) ^a	776,10($\pm 196,00$) ^a
	10	13,94($\pm 7,23$)	0,580($\pm 0,051$)	4,801($\pm 0,414$)	0,039($\pm 0,022$)	5,35 x10 ⁻⁵ ($\pm 9,04$ x10 ⁻⁵)	811,82($\pm 386,26$)
	20	18,99($\pm 6,19$)	0,653($\pm 0,032$)	4,906($\pm 0,146$)	0,059($\pm 0,015$)	1,19 x10 ⁻⁴ ($\pm 8,03$ x10 ⁻⁴)	729,31($\pm 365,30$)
	30	14,25($\pm 4,65$)	0,687($\pm 0,041$)	5,061($\pm 0,177$)	0,048($\pm 0,013$)	8,47 x10 ⁻⁶ ($\pm 8,47$ x10 ⁻⁶)	987,95($\pm 286,40$)
	40	14,65($\pm 1,94$)	0,685($\pm 0,012$)	5,002($\pm 0,145$)	0,049($\pm 0,004$)	8,30x10 ⁻⁴ ($\pm 6,33$ x10 ⁻⁴)	1020,55($\pm 109,82$)
	50	8,76($\pm 1,84$) ^a	0,723($\pm 0,038$) ^b	4,947($\pm 0,046$) ^b	0,031($\pm 0,006$) ^a	6,37 x10 ⁻⁴ ($\pm 7,06$ x10 ⁻⁴) ^a	643,70($\pm 122,29$) ^a
	60	11,40($\pm 3,85$)	0,702($\pm 0,026$)	4,730($\pm 0,231$)	0,038($\pm 0,013$)	8,5x10 ⁻⁴ ($\pm 6,82$ x10 ⁻⁵)	816,77($\pm 260,11$)
	70	8,14($\pm 3,02$)	0,715($\pm 0,031$)	4,965($\pm 0,155$)	0,029($\pm 0,012$)	1,92x10 ⁻⁵ ($\pm 1,67$ x10 ⁻⁵)	601,32($\pm 240,21$)
	80	9,09($\pm 2,00$)	0,757($\pm 0,022$)	5,072($\pm 0,212$)	0,035($\pm 0,009$)	7,4x10 ⁻⁵ ($\pm 1,05$ x10 ⁻⁵)	705,12($\pm 163,75$)
	90	6,93($\pm 1,54$)	0,735($\pm 0,050$)	4,882($\pm 0,417$)	0,025($\pm 0,007$)	5,05x10 ⁻⁵ ($\pm 5,25$ x10 ⁻⁵)	522,12($\pm 140,30$)
	100	11,94($\pm 4,19$) ^a	0,745($\pm 0,017$) ^b	5,105($\pm 0,219$) ^b	0,046($\pm 0,017$) ^a	2,18 x10 ⁻⁴ ($\pm 1,30$ x10 ⁻⁴) ^a	900,03($\pm 301,92$) ^a
45	0	23,11($\pm 3,78$) ^a	0,61($\pm 0,03$) ^a	4,787($\pm 0,131$) ^a	0,067($\pm 0,015$) ^a	7,97 x10 ⁻⁴ ($\pm 6,00$ x10 ⁻⁴) ^a	1432,9($\pm 279,1$) ^a
	50	9,33($\pm 2,55$) ^b	0,71($\pm 0,02$) ^b	4,893($\pm 0,113$) ^b	0,033($\pm 0,009$) ^b	5,85 x10 ⁻⁴ ($\pm 6,34$ x10 ⁻⁴) ^a	680,0($\pm 185,2$) ^b
	100	7,44($\pm 1,57$) ^b	0,84($\pm 0,02$) ^c	5,344($\pm 0,053$) ^b	0,035($\pm 0,010$) ^b	1,74 x10 ⁻⁴ ($\pm 2,26$ x10 ⁻⁴) ^a	637,3($\pm 131,9$) ^b

A análise estatística dos dados trazem reflexões importantes para os parâmetros analisados. Os resultados obtidos para adesividade não geraram diferenças em relação ao teor de gordura nos queijos, nem no teor de substituição. O teor de substituição, porém, promoveu diferença estatística na coesividade e elasticidade dos queijos com 35 e 45% de gordura (Tabela 15). Além disso, quanto maior o teor de gordura, mais evidenciada se torna a alteração na coesividade em amostras com 45% de gordura. A elasticidade não apresentou diferenças significativas quando o teor de gordura dos queijos com 25% de gordura.

Para os outros parâmetros, pela Tabela 15 pode-se observar que em relação ao parâmetro de dureza, os queijos com maior teor de gordura apresentaram, de uma maneira geral, menor dureza que aqueles menos gordurosos. Segundo Fontan (2013), a ausência ou a redução de gordura permite uma maior interação entre proteínas, o que faz por gerar queijos com uma matriz mais compacta, com uma textura emborrachada mais rígida e que acaba por diminuir a capacidade de derretimento do queijo.

Avaliando-se a presença da fraude, observa-se que os queijos produzidos com 45% de gordura e com substituição da manteiga de garrafa por óleo de soja apresentam diferença estatística. Valores de dureza foram menores quando os queijos tiveram substituição da manteiga de garrafa. Segundo Fontan (2013), a remoção da gordura em queijos ou sua substituição por outro componente gorduroso pode afetar notadamente suas características sensoriais. Nessas substituições, as diferenças estão relacionadas com o tipo de matriz gordurosa que substituirá a gordura do leite na fabricação do queijo.

No queijo de manteiga do Seridó, de acordo com Mesquita (2012), caseína, gordura e água são os componentes que irão estruturar as propriedades do produto final. Uma modificação no teor de gordura, afeta a agregação das proteínas, podendo remodelar as propriedades físicas do queijo e por isso, podem ser verificadas grande variação em algumas propriedades reológicas do queijo. Como resultado, o autor encontrou queijos de manteiga com dureza variando de 7,01 a 23,49 N. Os dados presentes na Tabela 15 também demonstraram variação nos valores de acordo com o teor de gordura e com a intensidade da fraude. As amostras com 45% de substituição apresentaram diferenças estatísticas mais significativas. No entanto, as mesmas não demonstraram uma tendência geral de comportamento, mostrando que a análise do perfil de textura em queijo de manteiga não representa um parâmetro seguro para identificar este tipo de fraude.

Ao estudar o perfil de textura de queijo muçarela em relação ao teor de gordura, Valle et al. (2004) constataram que o aumento da gordura trouxe uma diminuição na dureza,

gomosidade e mastigabilidade do queijo. Também verificaram um aumento da elasticidade e adesividade.

Os resultados presentes na Tabela 15 mostram uma tendência geral de diminuição nos parâmetros de dureza (em 25 e 45% de gordura). Coesividade e elasticidade, os valores aumentaram significativamente em amostras com 35 e 45% de gordura. Mastigabilidade e gomosidade apresentaram diferença estatística apenas em queijos produzidos com 45% de gordura. A adesividade não mostrou diferença estatística.

Arslan et al. (2014), analisando o uso de óleo em um tradicional queijo branco da Turquia, verificou flutuações irregulares nos parâmetros do perfil de textura quanto a dureza, elasticidade, gomosidade e mastigabilidade, especialmente quando comparados com trabalhos de outros autores. Dinkçi et al. (2011), estudando o efeito da gordura vegetal em alguns atributos do queijo Kashar, observou que o óleo diminui a dureza, gomosidade e a mastigabilidade. Estes achados, de maneira geral, corroboram com os resultados do presente trabalho.

5.4 Espectroscopia pela técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizadas entre 4000 e 400 cm^{-1} , apresentaram duas faixas de número de onda importantes, onde se encontram os principais picos de absorbância de queijos. As regiões espectrais foram de 3650 a 2750 cm^{-1} e de 1800 a 625 cm^{-1} . Estas faixas de número de onda também foram estudadas e discutidas por vários outros autores que trabalharam com queijos (LERMA-GARCÍA et al., 2010; MARTIN-DEL-CAMPO et al., 2007; SUBRAMANIAN et al., 2011).

A Figura 18 apresenta os espectros obtidos para a massa láctea (queijo sem gordura) e para as amostras de queijo sem fraude com 25, 35 e 45% de teor de gordura. Nesta, observamos o espectro característico do queijo de manteiga (35% de gordura). Podemos observar que os picos referentes à umidade e proteínas estão mais pronunciados na massa láctea, coadunando-se este achado espectroscópico com os resultados das análises físico-químicas (Tabela 10). Nas amostras com 25%, 35% e 45% de manteiga de garrafa, os picos atribuídos à gordura aumentaram gradualmente com o aumento do percentual de manteiga de garrafa utilizado. Ao mesmo tempo em que as bandas associadas às proteínas diminuíram em proporções semelhantes.

As bandas de absorção são bem características nestas amostras, sendo semelhante a espectros encontrados em outros tipos de queijo. Estes resultados caracterizam o típico queijo de manteiga do Seridó.

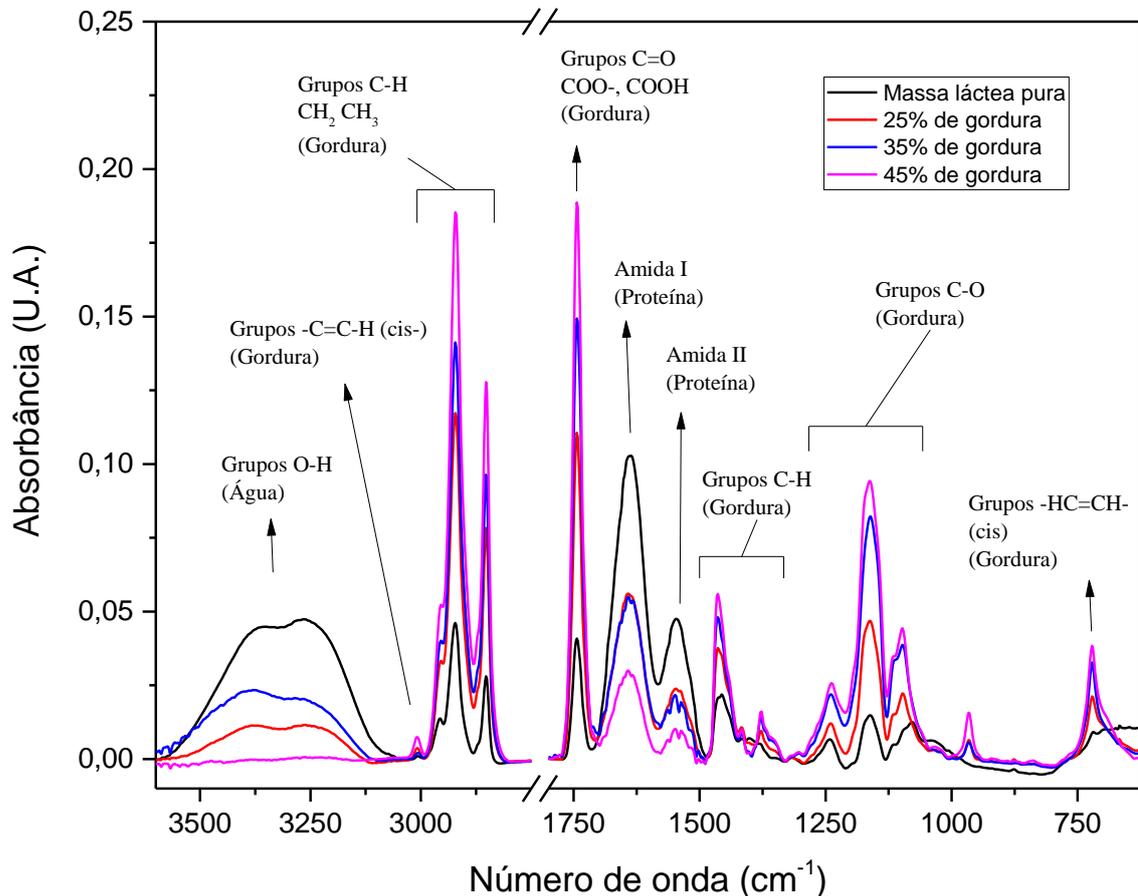


Figura 18 Perfis espectroscópicos da massa láctea e dos queijos sem fraude com diferentes teores de gordura (25, 35 e 45% de manteiga de garrafa).

A Figura 19 apresenta os perfis espectroscópicos do queijo sem gordura (massa láctea pura cozida) e dos queijos de manteiga com teor de gordura de 35% (original – 0% de fraude e os adulterados – 10 a 100% de fraude com óleo). Uma nítida diferenciação em termos do formato do espectro foi observada quando se compara os queijos de manteiga (com e sem fraude), com a massa láctea pura, principalmente na faixa de número de onda abrangendo de 1000 a 625 cm^{-1} .

Os grupos funcionais específicos, tais como OH, NH, CH_2 , C=O, C–OH e C–O, estão relacionados as principais bandas de absorção vibracionais apresentadas. Entretanto, bandas mais fracas, produzidas por absorções fundamentais de grupos funcionais tais como S–H e C=C, também podem ser importantes na avaliação do analito (SILVERSTEIN; WEBSTER;

KIEMLE, 2010). A região intermediária do espectro, compreendida em torno da faixa entre $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ é conhecida como a região da “impressão digital”, pois é em geral diferente para diferentes espécies moleculares. Faz-se importante salientar que compostos semelhantes podem produzir espectros praticamente idênticos, mas que escondem pequenas diferenças que com a prática do técnico e as ferramentas disponíveis como a derivação podem ser identificadas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010).

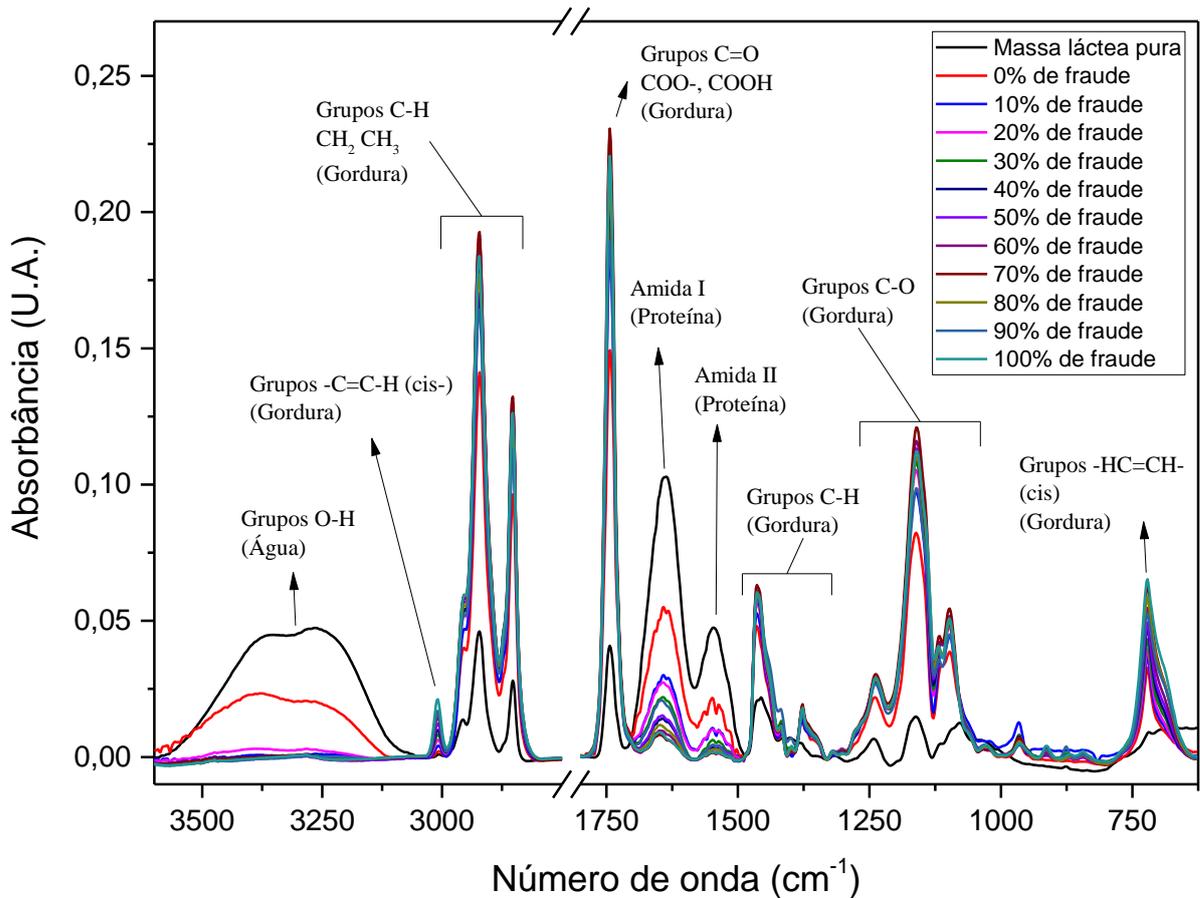


Figura 19 Perfis espectroscópicos da massa láctea pura, queijo de manteiga com 35% de gordura (original - 0% de fraude; e aqueles submetidos à fraude com óleo de soja - 10% a 100% de substituição de manteiga de garrafa por óleo).

Dentro das ocorrências de faixas de absorção observadas nos espectros do queijo de manteiga do Seridó (3650 cm^{-1} a 2750 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} a 650 cm^{-1}), pode-se dizer que os principais picos estão relacionados com a presença de água (vibração de grupos hidroxila por deformação axial simétrica e assimétrica entre 3600 cm^{-1} e 3050 cm^{-1}), gordura (vibrações de estiramentos de grupos C-H, associadas aos grupos metil e metileno em aproximadamente 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , sinal característico de estiramentos de grupos carbonila C=O em 1743 cm^{-1}), proteínas (vibrações de estiramentos de grupos N-H ao redor de 1640 cm^{-1} e 1545 cm^{-1})

(SAUER-LEAL; OKADA; PERALTA-ZAMORA, 2008). Os picos em torno de 1464 cm^{-1} (grupos C-H em CH_2) e 1160 cm^{-1} (grupo C-O em ésteres), também estão relacionados à presença de gordura segundo Valkaj et al. (2014) e Rodriguez-Saona et al. (2006).

O pico próximo a 3007 cm^{-1} representa estiramentos de grupos -C=C-H (cis-) de ligações duplas em ácidos graxos insaturados (KADAMNE et al., 2009; KOCA et al., 2010) e o pico em torno de 721 cm^{-1} é produzido por “*rocking vibrations*” de grupos -HC=CH- (cis), onde os grupos metileno estão presentes e são característicos de ácidos graxos de cadeia longa (KADAMNE et al., 2009). A região de absorção espectral em torno de 721 cm^{-1} caracteriza-se por bandas de deformação angular tipo balanço, comum no grupo de compostos com cadeia contendo mais de quatro grupos metileno ligados (BARBOSA, 2007). A gordura poli-insaturada, é um tipo de ácido graxo rico em ômega 3 e 6. O óleo de soja, com o qual as amostras foram adulteradas, é um dos compostos mais rico em ômega 6.

Em geral, pode-se observar que os espectros FTIR do queijo de manteiga foram dominados por vários picos típicos. Segundo Cuibus et al., (2014), tal variedade de contribuições (grupo hidroxila, ácidos, ésteres, amidas I e II, ácidos graxos de cadeia alifática e aminoácidos), faz com que os espectros de queijos sejam de difícil compreensão. Este fato acarreta também dificuldades na descoberta de pequenas variações devido à prática de adulterações.

5.4.1 Avaliação espectral e efeito da fraude nas regiões de lipídios

Para estudar as bandas espectroscópicas referentes à parte lipídica e avaliar o seu comportamento devido à adição de óleo de soja em substituição à manteiga de garrafa, o espectro original (Figura 19), foi subdividido em regiões menores, as quais remetem somente a picos correlacionados com gordura (Figura 20).

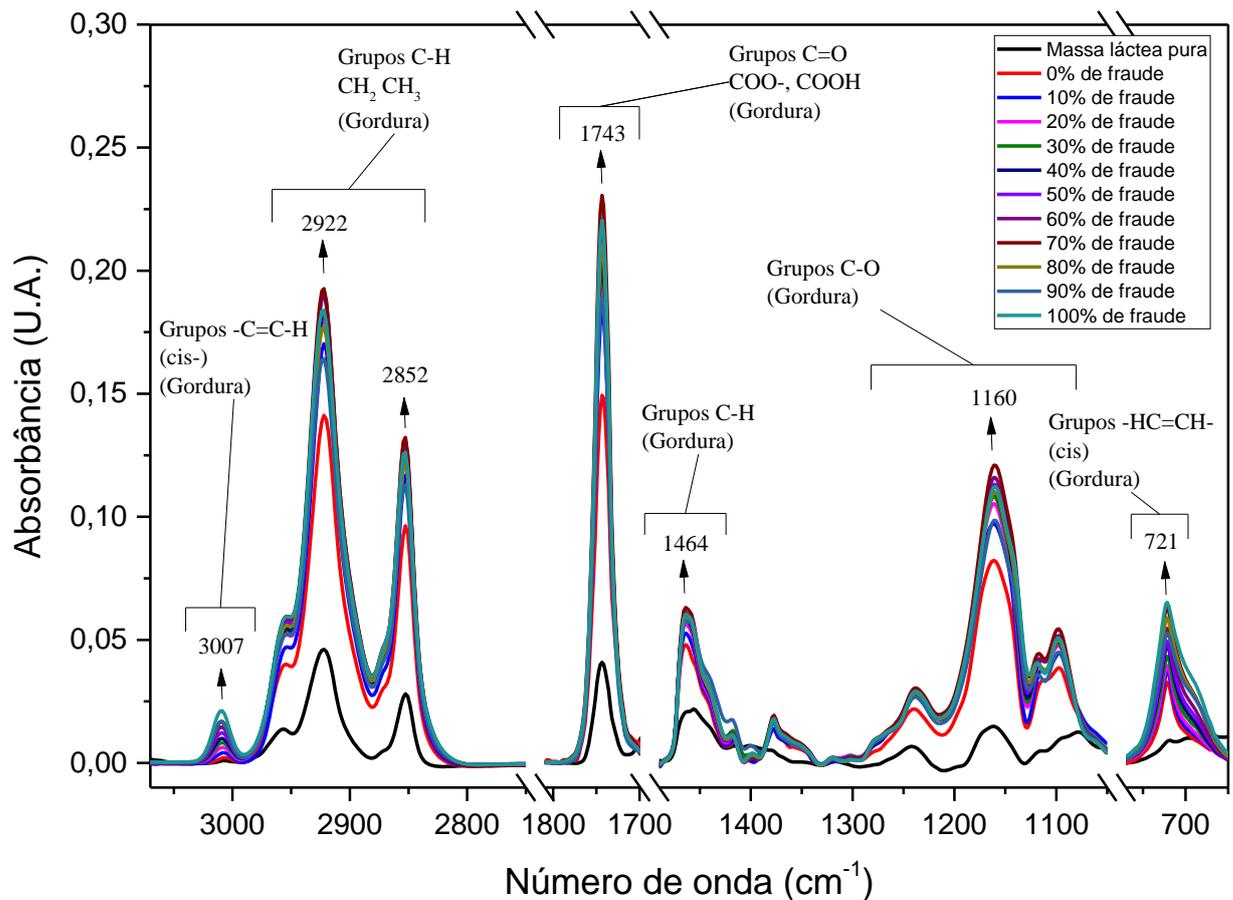


Figura 20 Perfil espectroscópico dos principais picos relacionados com gordura presentes na massa láctea e nos queijos com 35% de gordura (com e sem adulterações com óleo de soja).

Segundo Barbosa (2007) e Cuibus et al. (2014 e 2015), em queijos, o intervalo de 3100 a 2800 cm^{-1} é caracterizado por bandas de absorção com vibrações de estiramento simétrica e assimétrica de moléculas C-H associadas aos grupamentos metil e metileno caracterizando ácidos graxos. Os resultados apresentados na Figura 20 mostram que nesta região houve a ocorrência de dois picos principais, em 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} . Picos similares foram encontrados por diversos autores em torno desta região, caracterizando compostos gordurosos em queijos (FODA et al. 2013; SUBRAMANIAN et al., 2011). Karoui et al. (2006), estudando o queijo Emmental produzido no inverno mostraram contribuições de lipídios no intervalo de 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , o qual foi dominado por dois picos mais intensos ocorrendo em 2915 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} ; duas outras bandas ocorreram em 2954 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , resultados de estiramentos assimétricos e simétricos de grupos metil, respectivamente.

Outros picos relevantes que mostram informações relacionadas à presença de lipídeos em queijos foram encontrados em torno de 1743 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 721 cm^{-1} .

Pode-se observar na Figura 20 que a massa láctea pura foi aquela em que os picos característicos de lipídeos tiveram menor intensidade. Este comportamento é coerente com o fato de que neste produto não houve adição de gorduras e o mesmo foi confeccionado com leite desnatado ($\pm 0,5\%$ de gordura). Correlacionando-se os resultados dos espectros com os da físico-química (Tabela 10), pode-se observar que enquanto a massa láctea pura apresentou teores de gordura de 6,0% e GES de 13,21%, os queijos fabricados com adição de 35% de gordura apresentaram teores médios de gordura de 31,17% e GES de 51,58%.

Analisando-se os queijos (0 a 100% de fraude com óleo vegetal), observa-se nos espectros apresentados na Figura 20, que logo na primeira concentração de fraude utilizada (10%), há uma nítida diferenciação na intensidade dos picos em comparação com o queijo de manteiga original (0% de fraude). Este fato mostra a sensibilidade da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Reflectância Total Atenuada (ATR) na detecção de adição de óleo de soja no queijo de manteiga.

De uma maneira geral, para a maioria dos picos relacionados a lipídeos, a substituição de manteiga de garrafa por óleo vegetal acarretou em aumento nas suas intensidades até 70% de fraude. Para maiores valores de adulteração, os picos iniciaram uma queda na absorbância, o que pode ser melhor visualizado na Figura 21.

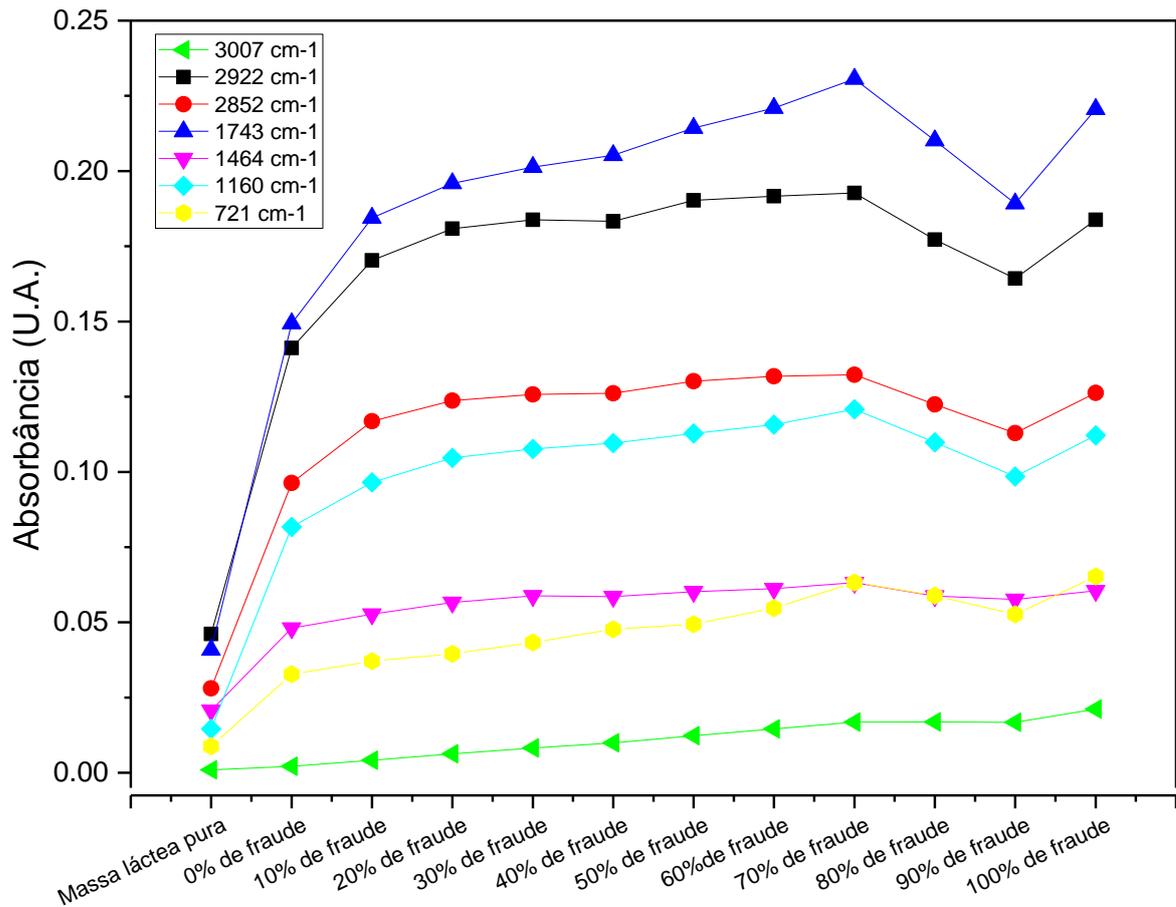


Figura 21 Evolução do ponto de máxima absorvância dos principais picos relacionados com lipídeos nos queijos com 35% de gordura.

Na Figura 21 observa-se a diminuição nas absorvâncias das amostras com 80%, 90% e 100% de fraude para os números de onda de 2922 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1743 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 721 cm^{-1} . Este comportamento pode estar relacionado com o fato de que nos queijos com maiores teores de óleo (acima de 70% de fraude), ao se abrir a embalagem a vácuo para preparo das amostras, notou-se um pronunciamento bem maior de conteúdo de óleo de soja fora da massa do queijo em comparação com as outras porcentagens de fraudes. Notou-se que quanto maior a concentração de óleo no queijo, maior era a expulsão deste componente pela massa láctea. Na Figura 22 observa-se a diferença na presença de óleo de soja na superfície das amostras de queijos, mesmo todos eles possuindo o mesmo teor de gordura (35%).

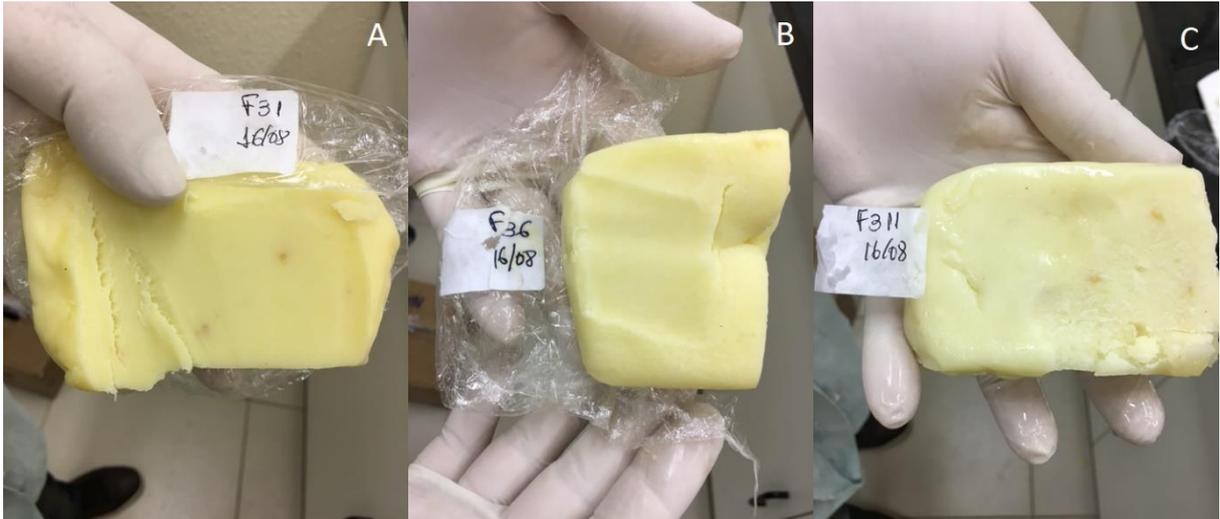


Figura 22 Variação no teor de óleo na superfície dos queijos com 35% de teor de gordura. A – 0% de fraude, B – 50% de fraude e C – 100% de fraude com óleo de soja.

Visivelmente na Figura 22 observa-se uma quantidade mais acentuada de óleo na superfície do queijo com 100% de fraude (Figura 22C). Nota-se um brilho e oleosidade mais acentuados nesta amostra quando comparada com o queijo de manteiga 0% de fraude (Figura 22A) e 50% de fraude (Figura 22B). Este mesmo comportamento foi observado nos queijos com 80% e 90% de fraude. Nestes queijos, as amostras preparadas para as análises espectroscópicas no MIR possuíam uma fina película de óleo de soja na superfície. Como a penetração do feixe de luz na amostra para leitura do espectro é de no máximo 5 μm , o filme de óleo na superfície acabou por interferir no espectro do queijo. A leitura feita é muito mais referente à película de óleo de soja do que ao queijo em si. Como o espectro do óleo vegetal possui uma intensidade menor do que o da manteiga de garrafa pura (Figura 23), este comportamento de diminuição da intensidade dos espectros nos queijos com maior teor de fraude pode ser justificado.

Cuibus et al., (2015) estudou a potencialidade da utilização da espectroscopia FTIR-ATR na avaliação de fraudes de manteiga por óleo de palma em seis diferentes níveis de adulteração variando de 0 a 50%. Seus resultados mostraram um aumento na intensidade dos picos relacionados a lipídeos na medida em que as amostras continham um maior teor de óleo de palma.

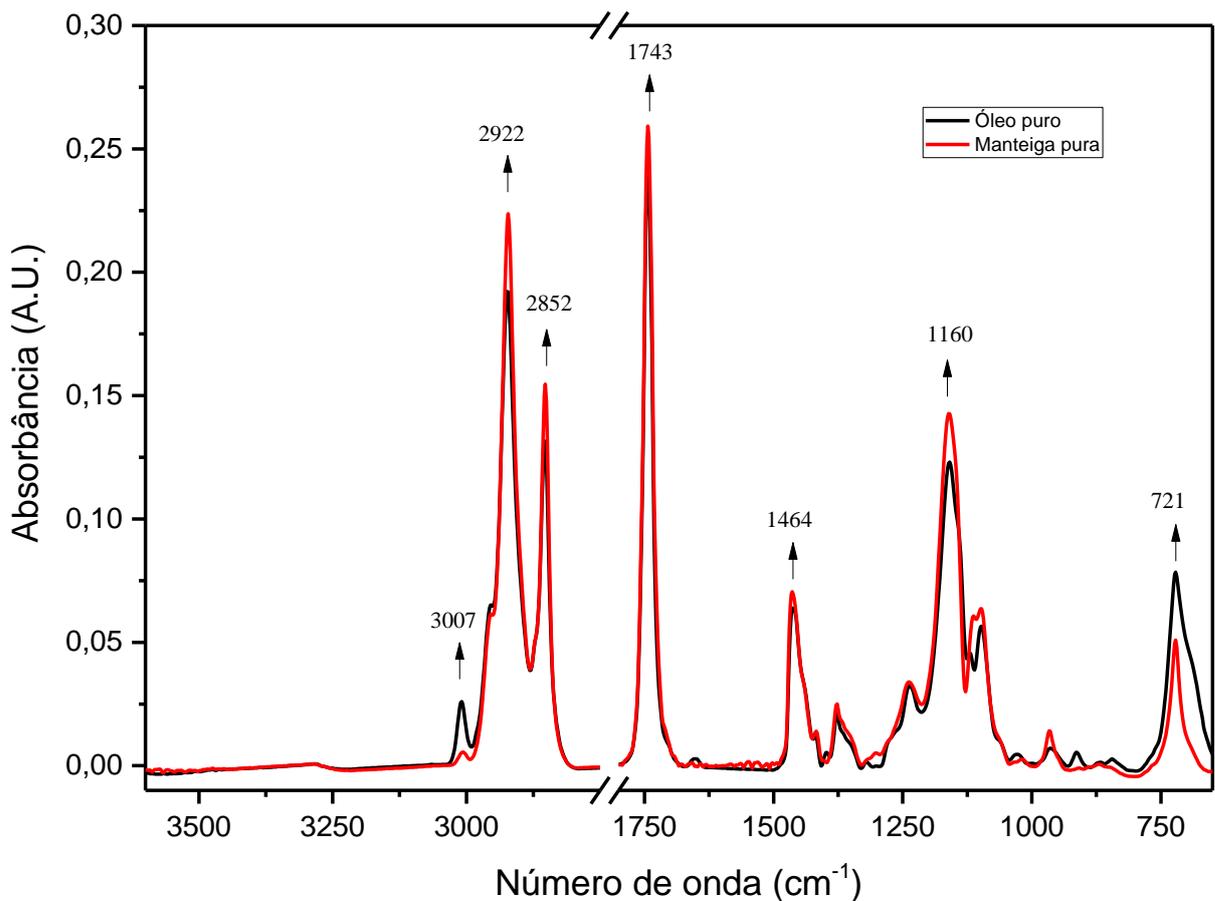


Figura 23 Perfil espectral do óleo de soja puro e da manteiga de garrafa pura de 3650 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

Pela Figura 23, constata-se que o pico em 3007 cm^{-1} apresentou aumento no valor da absorvância em função do aumento da fraude nos queijos pela presença de óleo de soja, inclusive nas adulterações com 80%, 90% e 100% de substituição. Tal comportamento advém do fato do pico em 3007 cm^{-1} ser característico de estiramentos de ligações -C=C-H presente em ligações de ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido linoleico (C18:2) (KADAMNE et al., 2009; KOCA et al., 2010), o qual está altamente presente nos óleos vegetais, como o de soja, mas em porcentagens diminutas na manteiga, como apresentado na Tabela 2 (FONSECA; GUITIERREZ, 1974).

Koca et al. (2010) ao analisar fraude em manteiga pela adição de margarina em níveis de 0 a 100% de substituição, por meio da espectroscopia MIR-ATR, verificou que em 3004 cm^{-1} houve um pico característico no espectro do óleo, não sendo observado no da manteiga.

Dankowska; Malecka e Kowalewski (2015), estudando adulterações pela adição de óleo vegetal durante a manufatura de queijos, afirmam que a gordura láctea dos queijos e a gordura

vegetal apresentam diferenças espectrais o que torna possível fazer uma distinção entre os dois produtos.

Outro aspecto de diferenciação dos espectros é devido ao deslocamento dos picos. Dentre todos os picos característicos de lipídeos estudados na Figura 20, aquele em 3007 cm^{-1} foi o único em que houve um deslocamento do pico em termos de número de onda. O valor de absorvância máximo foi encontrado em 3007 cm^{-1} para 0% e 10% de fraude, enquanto que o espectro foi deslocado para 3009 cm^{-1} nas adulterações de 20% a 100% de fraude com óleo. Segundo Koca et al. (2010) e Vlachos et al. (2006), a proporção e composição dos ácidos graxos insaturados afeta o posicionamento e intensidade deste pico. Creditamos este fato à maior presença do ácido graxo poli-insaturado (ácido linoleico) no óleo de soja. Koca et al., (2010) ao estudar fraudes em manteiga pela adição de margarina observou máximas intensidades de absorvância em 3004 cm^{-1} para a manteiga pura, enquanto que em margarina pura este pico foi deslocado para 3009 cm^{-1} , apresentando também maior intensidade quando comparado à manteiga. Nossos resultados também estão em conformidade com os resultados encontrados por Mesquita (2012), que por meio de análise de ácidos graxos presentes no queijo de manteiga fraudadas com óleo de soja, encontrou um aumento da média no teor de ácido linoleico (C18:2). Ainda afirma que do ponto de vista nutricional este aumento poderia ser benéfico à saúde humana. No entanto, além de se caracterizar fraude, o aumento desses ácidos graxos poli-insaturados, potencializa o grau de oxidação do queijo, diminuindo a sua qualidade.

Nas figuras 24 e 25, estão apresentados os espectros de queijos com 25% e 45% de gordura.

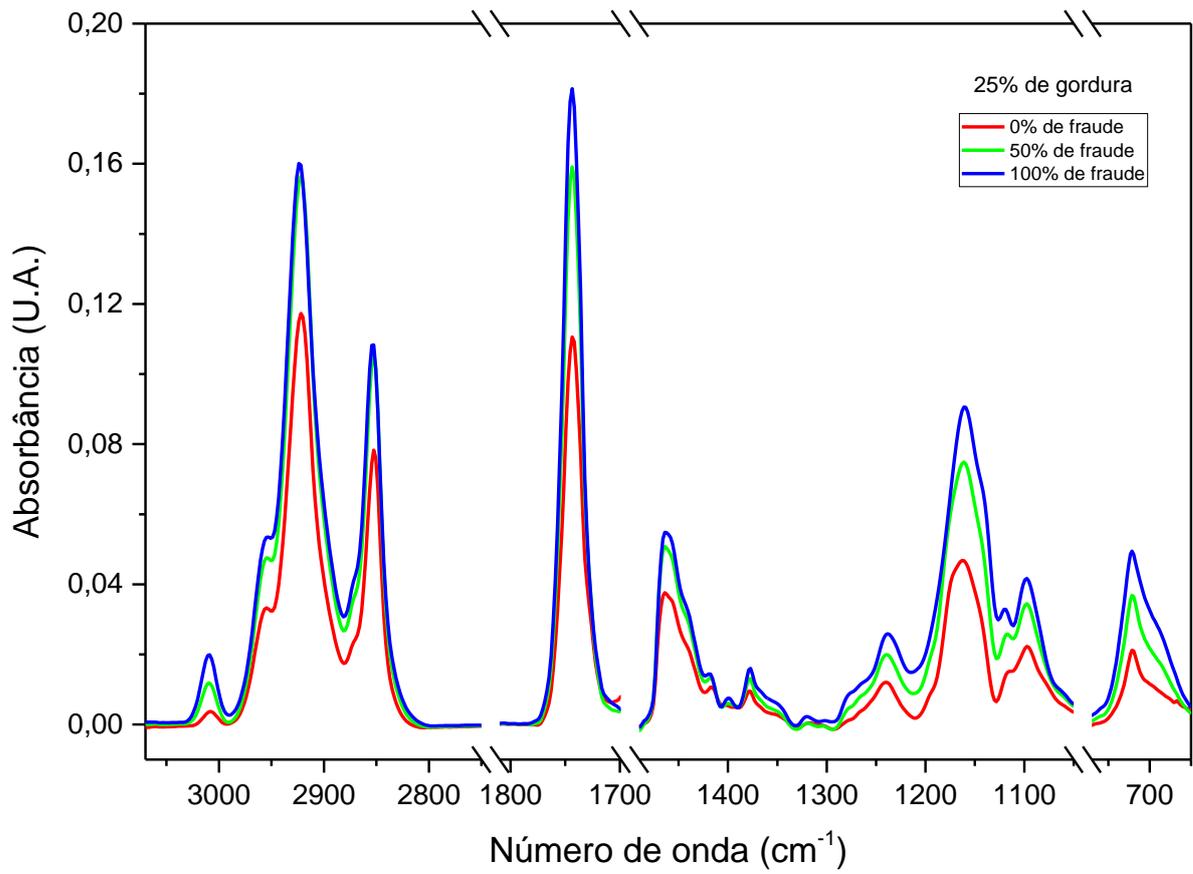


Figura 24 Perfil espectroscópico dos principais picos relacionados com gordura presentes no queijo com 25% de gordura (0%, 50% e 100% de fraude).

No queijo com menor teor de gordura (25%) observou-se que de uma maneira geral houve aumento na intensidade dos picos com o aumento da fraude com óleo vegetal. Já no queijo com elevado teor de gordura (45%), é verificado que o comportamento espectral foi oposto com exceção dos picos de 3007 e 721 cm^{-1} que aumentaram proporcionalmente com o aumento da fraude (Figura 24). Novamente creditamos estes resultados ao aumento de oleosidade superficial das amostras.

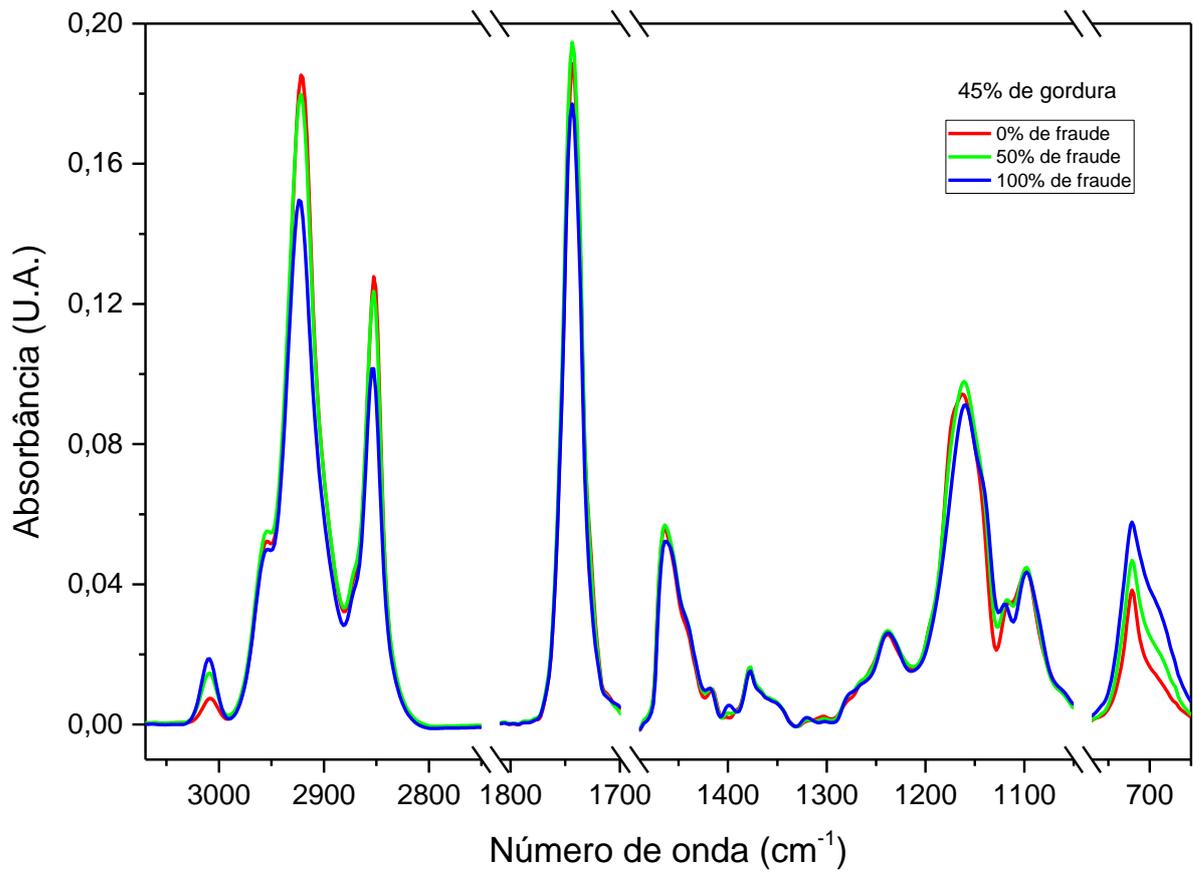


Figura 25 Perfil espectroscópico dos principais picos relacionados com gordura presentes no queijo com 45% de gordura (0%, 50% e 100% de fraude).

5.4.2 Avaliação espectral relacionada à região de vibrações de grupos OH, amida I e amida II

A Figura 26 apresenta as regiões dos espectros relacionadas as vibrações de grupos OH e aqueles correlacionados com proteínas (Amida I e II).

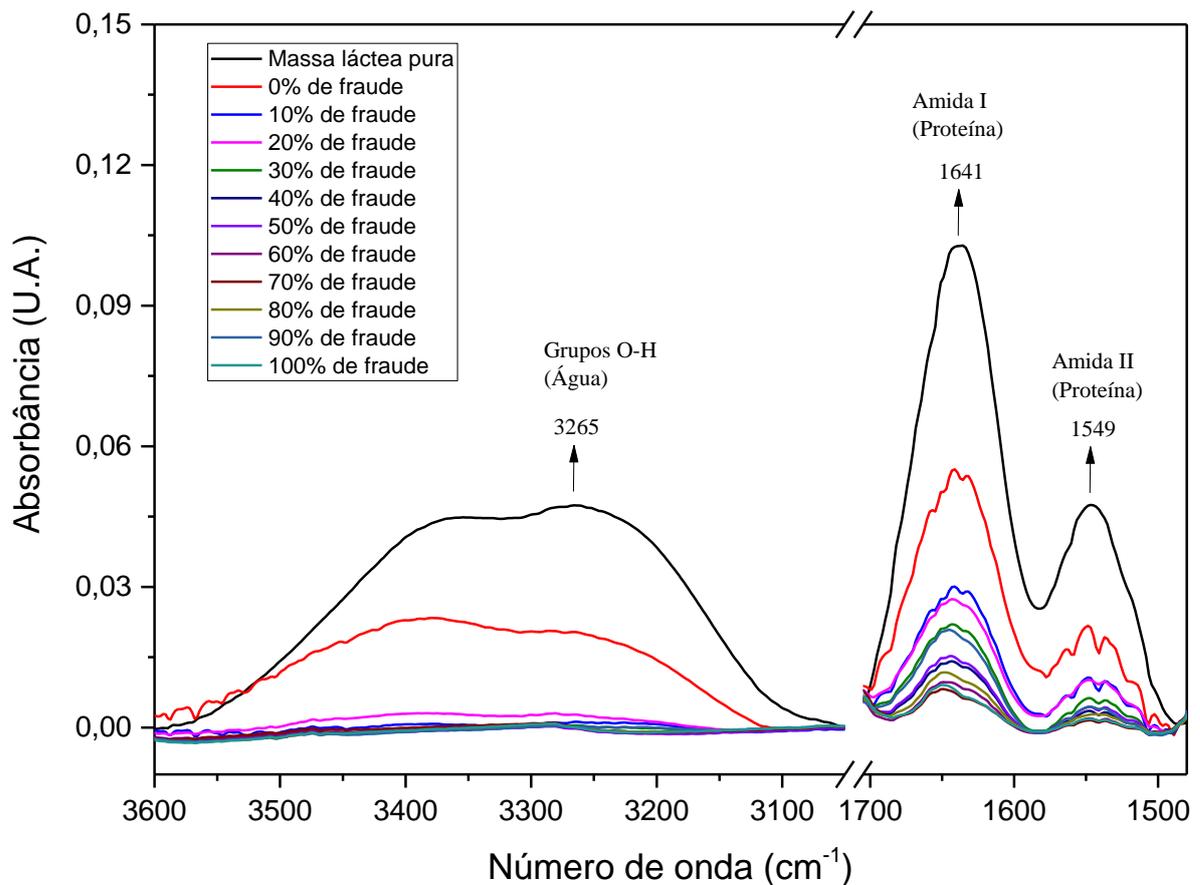


Figura 26 Perfil espectroscópico da massa láctea e dos queijos (35% de gordura), com e sem fraude, mostrando os picos relacionados com grupos O-H e Amida I e II.

A região de 3600 a 3050 cm^{-1} é caracterizada pelo movimento de estiramento O-H de grupos hidroxilas (CUIBUS et al., 2015; HRUZIKOVA et al., 2012). Esta banda possui uma forma característica, sendo em geral larga e com formato de sino, a qual é importante na caracterização de espectros (BARBOSA, 2007). Foda et al., (2013), ao trabalharem com 42 queijos frescos advindos de pequenos produtores, vendedores, supermercados e fábricas de queijo bem conhecidas, afirmam que esta banda está correlacionada ao conteúdo de umidade dos diferentes queijos.

Na Figura 26 observa-se que apenas o queijo feito com massa láctea pura e o queijo com 0% de fraude apresentaram pico indicativo da presença de água em aproximadamente 3265 cm^{-1} . Nos outros queijos (10% a 100% de fraude) este pico praticamente não aparece. A massa láctea (amostra sem adição de gordura), por conter o maior conteúdo de umidade dentre as amostras analisadas (54,71% - Tabela 11) e conter apenas traços de gordura advinda do leite desnatado, apresentou o maior valor de intensidade do pico. As outras amostras por conter

gordura, já era de se esperar que houvesse uma diminuição no pico de água, assim como ocorrido na umidade obtida com os dados da físico-química presentes nas Tabelas 10 e 11. Dentre os queijos, com e sem fraude, mesmo todos tendo igual conteúdo de gordura adicionada durante a fabricação (35%), apenas o queijo original (0% de fraude), ou seja, somente com manteiga de garrafa, apresentou pronunciamento de pico em torno de 3265 cm^{-1} . Este fato pode estar relacionado à questão da expulsão de óleo de soja pela massa do queijo naqueles que foram fraudados. Como o óleo é um composto lipídico líquido em temperatura ambiente, menos viscoso que a manteiga, e “estranho” ao queijo, houve sua expulsão para a superfície do queijo (Figura 22). Como o óleo é hidrofóbico, não há leitura de pico característico de água. Este fato pode ser observado nos espectros da manteiga e óleo puros (Figura 23), não havendo nenhum pico na região de 3600 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} . O mesmo não aconteceu com o queijo 0% de fraude, pois a sua gordura advém exclusivamente da manteiga de garrafa, a qual provém do próprio leite. Outra explicação possível para o ocorrido seria pelo fato do óleo vegetal ao ser exposto a altas temperaturas, desencadear um fenômeno de transferência de calor e massa. O calor é transferido do óleo para o alimento e então, a água do alimento evapora (REDA; CARNEIRO, 2007).

A região entre 1700 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} caracteriza-se por uma área importante do espectro, sendo o pico em 1641 cm^{-1} chamado de Amida I ($\nu\text{ C}=\text{O}$, $\nu\text{ C}-\text{N}$) e em 1549 cm^{-1} característico de Amida II ($\delta\text{ N}-\text{H}$ e $\nu\text{ C}-\text{N}$), regiões estas associadas com a resposta de proteínas (BARBOSA, 2007; MARTÍN-DEL-CAMPO et al., 2007).

A banda de absorção em torno de 1641 cm^{-1} (Amida I) pode ser atribuída a beta estrutura da proteína, preliminarmente devido ao alongamento vibracional do carbono (FODA et al., 2013).

As amidas primárias mostram duas bandas de deformação axial simétrica e assimétrica em $\text{C}=\text{O}$. Já as secundárias e as lactonas tem apenas a banda de deformação axial de $\text{N}-\text{H}$. Amidas primárias e secundárias apresentam-se às vezes sobrepostas (CUIBUS et al. 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010; SUBRAMANIAN, 2011).

A Figura 26 mostra que o espectro para a massa láctea apresentou as maiores intensidades nos dois picos, em virtude do fato de não conter adição de manteiga de garrafa nem óleo e apresentar grande conteúdo de umidade no pico em torno de 3265 cm^{-1} (Tabela 11). Observa-se no espectro da Figura 26 que há uma correlação direta entre teor de proteína e água, mas estes são inversamente correlacionados ao conteúdo de óleo presente nos queijos. Segundo Arslan et al. (2014), um aumento nos teores de proteína dos queijos leva a aumento da capacidade de ligação com a água, resultando então em aumento do nível de umidade. Ainda,

segundo Fontan (2013) reduzido conteúdo de gordura em queijos resulta em maior interação entre moléculas de caseína, obtendo-se assim matriz proteica mais densa. Nassu et al. (2009) ao estudarem seis marcas de queijo de manteiga (três de produção industrial e três artesanais), constataram que, dentre as marcas analisadas, aquelas com menores teores de gordura apresentaram maior conteúdo proteico, sendo o contrário também observado.

De acordo com Foda et al., (2013), diferenças no conteúdo de umidade podem estar relacionadas com diferenças no conteúdo proteico, com o tipo de óleo vegetal utilizado na fabricação do queijo e ainda com sua habilidade em segurar água.

5.5 Análise de componentes principais (PCA)

De posse das análises espectrais foi possível dar continuidade ao processo de diferenciação e determinação dos indícios de fraude nos queijos de manteiga. Segundo Cuibus et al., (2014), muitas vezes as adulterações se tornam difíceis de serem determinadas usando-se apenas a habilidade humana para analisar os espectros FTIR, os quais são geralmente analisados pico a pico. Um monitoramento de vários parâmetros simultaneamente oferece vantagens em relação a outros métodos espectrais. Sendo assim, uma análise rápida da espectroscopia por meio da análise de componentes principais (PCA – “*Principal Component Analysis*”) pode ser bem significativa na avaliação e confirmação das adulterações em queijos.

Para a análise de componentes principais foi utilizada as faixas de número de onda de 3500 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} e 750 a 650 cm^{-1} , abrangendo, portanto, os principais picos característicos de vibrações de grupos OH (presença de água), picos correlacionados com proteínas (Amida I e II) e aqueles característicos de ligações típicas de lipídeos e compostos poli-insaturados. A Figura 27 apresenta o PCA obtido das amostras de massa láctea (queijo sem gordura), manteiga pura, óleo puro e dos queijos de manteiga com 35% de teor de gordura (0 a 100% de fraude).

O primeiro componente principal (PC1) descreve aproximadamente 77% da variabilidade apresentada na faixa analisada dos espectros. Esta grande diferença se dá, principalmente, devido ao fato da amostra massa láctea não conter lipídios adicionados. Apesar do PC2 descrever apenas 11,39% da variação entre os espectros, este componente parece explicar melhor as diferenças entre os tipos de lipídeos adicionados, ou seja, presença de fraude pela adição de óleo de soja.

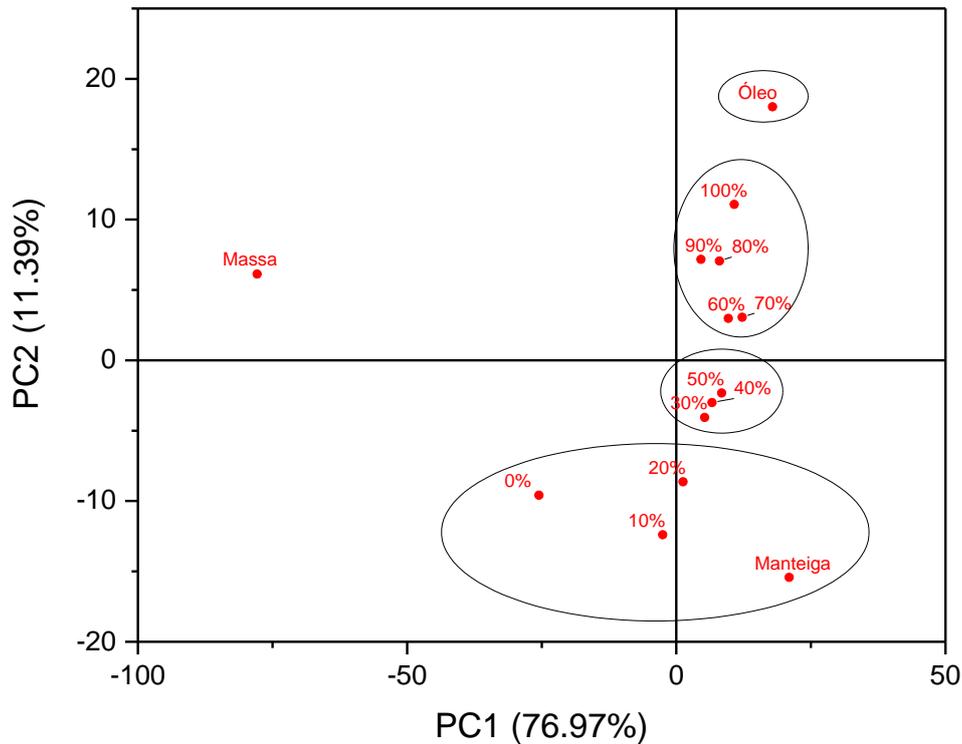


Figura 27 Gráfico dos *scores* da análise de componentes principais dos espectros das amostras de massa láctea, manteiga pura, óleo puro e dos queijos de manteiga com 35% de teor de gordura (0 a 100% de fraude).

Primeiramente, houve uma nítida separação da massa láctea (0% de adição de gordura e óleo) das outras amostras no PC1 (Figura 27). Esta separação indica que o primeiro componente principal está ligado ao conteúdo de gordura em termos de quantidade. Todas as amostras com teor lipídico puderam ser separadas em três grupos distintos, posicionados distantes da massa láctea em relação ao PC1. A massa láctea está posicionada no lado negativo da escala, enquanto o óleo e manteiga de garrafa puros (que contém praticamente sua totalidade de composição em lipídeos) estão posicionados na parte positiva do PC1. Já as amostras de queijo (com e sem fraudes), por conterem teor de gordura em torno de 35%, ficaram em posições intermediárias.

Em relação ao segundo componente principal (PC2), que explica 11,39% da variabilidade entre os espectros, observa-se que os componentes puros (manteiga e óleo vegetal) assumiram posicionamentos opostos, evidenciando a diferenciação em relação ao tipo de lipídeo adicionado ao queijo. A amostra 0% de fraude é a que se posiciona de maneira mais semelhante à massa láctea pura em relação ao PC1, justamente pelo fato de seu conteúdo

lipídico vir exclusivamente da manteiga de garrafa adicionada durante a fabricação do queijo. O mesmo comportamento pode ser observado no queijo com 100% de fraude, o qual teve seu posicionamento mais próximo ao do óleo puro.

No PC2 pode-se verificar a formação de quatro grupos principais de amostras, os quais estão destacados na Figura 27. Pelo posicionamento, as amostras até 20% de fraude podem ser agrupadas em um elo que engloba a manteiga de garrafa pura. Acima de 20% de adição de óleo, já há um posicionamento mais distante das amostras em comparação com o queijo de manteiga original (0% de fraude). Pode-se inferir então que o PCA2 foi capaz de gerar indicativos de fraude para teores de adição de óleo vegetal acima de 20%. Este fato está de acordo com as conclusões já realizadas em termos dos picos de gordura (Figura 20), onde se observou que a adição de óleo já era detectável pela visualização do espectro nas amostras de 10% de fraude ou mais. Além disso, o pico específico em aproximadamente 3007 cm^{-1} , característico da presença de ácido linoleico (C18:2), altamente presente em óleo de soja, mostrou seu deslocamento no número de onda de absorção para fraudes de 20% ou mais. O segundo grupo engloba as amostras de 30%, 40% e 50%. A partir de 60% de fraude, os queijos já se localizam em posicionamentos positivos do PC2, mostrando maiores semelhanças com o óleo puro do que com a manteiga de garrafa pura. E por fim o óleo se mantém isolado no valor mais positivo do PC2. Dessa forma, pode-se inferir que o PC2 indica correlações entre as qualidades de mistura de diferentes lipídeos, onde quanto mais negativo, mais correlacionado com a manteiga, e quanto mais positivo, com o óleo de soja.

6 CONCLUSÕES

1. A técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier na configuração ATR, foi capaz de determinar os grupos funcionais característicos do autentico queijo de manteiga do Seridó, demonstrando que seus principais picos estão de acordo com estudos feitos em outros tipos de queijos.
2. Foi eficiente para mostrar alterações espectrais, quando se incorporou óleo vegetal na manteiga de garrafa para a produção deste queijo e caracterizou este tipo de fraude ao detectar o aumento de ácidos graxos poli-insaturados de origem vegetal.
3. Também foi apropriada para constatar o aumento gradativo da substituição da manteiga de garrafa por óleo vegetal, por meio da amplificação da intensidade dos picos característicos de ácidos graxos insaturados de cadeia longa concomitantemente com a diminuição da intensidade dos picos referentes à proteína.
4. A espectroscopia é a técnica mais rápida e de metodologia mais simples.
5. A espectroscopia de infravermelho no módulo ATR, mostrou-se eficiente para identificar a fraude nos queijos a partir de 10% da substituição da manteiga por óleo, o que não ocorreu com os outros métodos de análises (análise físico-química, colorimétrica e perfil de textura).
6. As análises físico-químicas, a análise instrumental da cor e o perfil de textura, não se mostraram determinantes para a caracterização de fraude de óleo de soja em queijo de manteiga e diferenças estatísticas nestas, ficaram mais evidentes apenas em queijos produzidos com 45% de gordura.
7. Para discriminação dos graus de adulteração de óleo de soja em queijo de manteiga foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) onde duas características centrais foram determinantes para classificação dos níveis de fraudes: gordura, correspondendo a 76,97% dos componentes principais e o tipo de gordura que correspondeu a 11,39% dos mesmos.

Demonstramos com os resultados deste trabalho que a técnica de espectroscopia por Transformada de Fourier na configuração ATR pode ser considerada eficiente na determinação da fraude pelo uso de óleo vegetal no autentico queijo de manteiga do Seridó e mostrou-se superior às outras técnicas avaliadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SERIDÓ-ADESE.
Diagnóstico do uso da lenha nas atividades agroindustriais do Território do Seridó/RN. Caicó-RN: ADESE, 2008.
- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SERIDÓ-ADESE.
Diagnóstico da bacia leiteira do território Seridó. Caicó-RN: ADESE, 2011.
- ALEJEWICZ, M., CICHOSZ, G.; KOVALSKA, M. Cheese-like products analogs of processed and ripened cheeses. **Food Science Technology Quality**, v78, p. 16-25, 2011.
- ALMEIDA, A. P. N. **Efeito do pH na qualidade do queijo de manteiga.** 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; GUERRA, N. B.; MANCINI FILHO, J. Características de identidade, qualidade e estabilidade da manteiga de garrafa. Parte II – Estabilidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 351-354, 2003.
- AQUINO, A. A. **Requeijão do Sertão fabricado na microrregião de Guanambi, Bahia: características físico-químicas e microbiológicas do produto.** 2011. 183f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- ARSLAN, S. et al. Use of corn oil in the production of Turkish white cheese. **Journal of Food Science and Technology**. v. 5, n. 10, p. 2382-2392, 2014.
- AZEVEDO, F. F. de. **Seridó Potiguar: dinâmica socioespacial e organização do espaço agrário regional.** Uberlândia: Composer, 2005.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Viçosa: UFV, 2007.
- BOTELHO, B. G. **Desenvolvimento e validação de métodos para análise direta de alimentos usando ferramentas quimiométricas, espectroscopia no infravermelho e imagens digitais.** 2014. 136 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-9TMH34/tese_bruno_g_botelho_2014.pdf?sequence=1>. Acesso em: 28 mar. 2016.
- BRANDÃO, M. P. et al. Detection of adulteration of goat milk powder with bovine milk powder by front-face and time resolved fluorescence. **Food Control**. v. 81, p. 168-172, 2017b.
- BRANDÃO, M. P.; VIRGÍLIO, C. A.; BELL, M. J. V. Time resolved fluorescence of milk powders – A pilot study. **International Dairy journal**, v.64, p. 31-36, 2017a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 30, de 26 de junho de 2001. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Manteiga. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 jul. 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 146, de 7 de março de 1996. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 11 mar. 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa n. 68, de 12 de dezembro de 2006. Métodos analíticos físico-químicos para controle de leite e produtos lácteos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez. 2006.

BRITO, A. S. de. Apresentação dos Queijos Artesanais do Brasil - Queijo de Manteiga. SEBRAE/RN. In: SIMPÓSIO DE QUEIJOS ARTESANAIS DO BRASIL, 1, 2011, Fortaleza/CE. **Anais...** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011.

CARVALHO, B. M. A. de. **Detecção de soro de queijo em leite por espectroscopia no infravermelho médio**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

CARVALHO, J. N. et al. Análise microbiológica e pesquisa de amido em queijos de coalho e de manteiga comercializados em Recife-PE. **Revista Higiene Alimentar**, v. 25, n. 194-195, p.574-576, mar/abr. 2011.

CAVALCANTE, A. B. D.; COSTA, J. M. C. da. Padronização da tecnologia de fabricação do queijo manteiga. **Revista Ciência Agronômica**, v. 36, n. 2, p.215-220, maio/ago. 2005. Disponível em: <<http://ccarevista.ufc.br/seer/index.php/ccarevista/article/view/276/271>>. Acesso em: 11 set. 2016.

CLEMENTE, M. G. et al. Perfil dos ácidos graxos de “manteigas de garrafa” produzidas na região de Salinas – Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, n.6, p. 1615-1620, nov./dez. 2009.

CONSÓRCIO NIPPON KOEI LAC. **Diagnóstico e planejamento estratégico para o desenvolvimento de atividades produtivas agrícolas do Rio Grande do Norte**. 715 p. abr. 2016. Disponível em: <<http://www.rnsustentavel.rn.gov.br/smiv3/site/conteudos/midias/f4d69d8f19e0f0eb25865c75235bfb77.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

CUIBUS, L. et al. Preliminary discrimination of butter adulteration by ATR-FTIR spectroscopy. **Bulletin UASVM Food Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 70-76, maio 2015. Disponível em: <<http://journals.usamvcluj.ro/index.php/fst/article/view/11084/pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

CUIBUS, L. et al. Preliminary discrimination of cheese adulteration by FT-IR spectroscopy. **Bulletin UASVM Food Science and Technology**, v. 71, n. 2, p.142-146, nov. 2014. Disponível em: <<http://journals.usamvcluj.ro/index.php/fst/article/view/10795/pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

DANKOWSKA, A.; MAŁECKA, M.; KOWALEWSKI, W. Detection of plant oil addition to cheese by synchronous fluorescence spectroscopy. **Dairy Science & Technology**, v. 95, n. 4, p. 413-424, jul. 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4471384/pdf/13594_2015_Article_218.pdf>. Acesso em: 26/mar/2016.

DINKÇI, N. et al. Influence of a vegetable fat blend on the texture, microstructure and sensory properties of kashar cheese. **Grasas y Aceites**. v. 62, n. 3, p. 275-283, set. 2011.

DOLABELLA, L. M. P. **Espectroscopia por fluorescência de raios X**. UFMG, 2011. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br/AulaHermanCaracterizacao_Espectroscopia2011.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2017.

FAMELART, M. et al. Évaluation des méthodes d'appréciation des propriétés fonctionnelles des fromages d'emmental de l'Ouest de la France. **Lait**, v. 82, n. 2, p. 225-245, mar./abr. 2002.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, set./out. 1999.

FODA, M. I. et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra in relation to the composition of white soft cheese. **World Applied Sciences Journal**, v. 26, n. 3, p. 289-295, 2013. Disponível em: <[https://idosi.org/wasj/wasj26\(3\)13/1.pdf](https://idosi.org/wasj/wasj26(3)13/1.pdf)>. Acesso em: 26 mar. 2016.

FOEGEDING, E. A.; DRAKE, M. A. Invited review: Sensory and mechanical properties of cheese texture. **Journal of Dairy Science**, v. 90, n. 4, p. 1611-1624, abr. 2007.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, São Paulo, v. 31, p. 485-490, jan. 1974.

FONTAN, G. C. R. **Queijo de coalho light: produção, caracterização físico-química, sensorial e reológica**. 2013. 86 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

GUIMARÃES FILHO, C.; SILVA, P. C. G. Indicação geográfica, uma certificação estratégica para produtos de origem animal da agricultura familiar do semiárido. **Revista Econômica do Nordeste**, Fortaleza, v. 45, p.133-141, out./dez. 2014.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução Célio Pasquini et al. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2009. 1056 p.

HRUZIKOVA, J. et al. Discrimination of cheese products for authenticity control by infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 1845-1849, fev. 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22276699>>. Acesso em: 04 maio 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: IAL, 2008. 1020 p.

JANSSEN-ESCUADERO, C.; RODRIGUEZ-AMÁYA, D. B. Composition of the Brazilian cheese “Requeijão do Norte”. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 3, p. 917-919, maio 1981.

KADAMNE, J. V. et al. Measurement of Conjugated Linoleic Acid (CLA) in CLA-rich soy oil by Attenuated Total Reflectance– Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 22, p. 10483-10488, 2009.

KAMAL, M.; KAROUI, R. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 1, p. 27-48, nov. 2015. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0924224415001740/1-s2.0-S0924224415001740-main.pdf?_tid=698d7c25-c49d-4500-8ca9-2da74f2a0f76&acdnat=1529005133_dc4eff723e451b333ca951a653b916f1>. Acesso em: 17 abr. 2016.

KAROUI, R. et al. Mid-infrared spectrometry: A tool for the determination of chemical parameters in Emmental cheeses produced during winter. **Lait**, v. 86, n. 1, p. 83-97, jan./fev. 2006.

KOCA, N. et al. Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration. **Food Chemistry**, v. 121, n. 3, p. 778-782, ago. 2010.

LÁCTEA BRASIL. Queijo: alimento nobre e saudável. jul. 2006.

LAVASANI, A. R. S. et al. Changes in physicochemical and organoleptic properties of traditional Iranian cheese *Lighvan* during ripening. **International Journal of Dairy Technology**, v. 65, n. 1, p. 64-70, 2012.

LERMA-GARCÍA, M. J. et al. Classification of Pecorino cheeses produced in Italy according to their ripening time and manufacturing technique using Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 93, n. 10, p. 4490-4496, out. 2010.

LUCENA, R. **Seridó potiguar busca indicação geográfica do queijo regional**. Agência Sebrae de Notícias. SEBRAE/RN, 16 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.rn.agenciasebrae.com.br/sites/asn/uf/RN/serido-potiguar-busca-indicacao-geografica-do-queijo-regional,5659c80905c26410VgnVCM1000003b74010aRCRD>>. Acesso em: 12 abr. 2016.

MACHADO, B. A. S.; DRUZIAN, J. I. Análise da estabilidade e da composição em ácidos graxos em manteiga de garrafa produzida artesanalmente. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, n. 2. p. 201-208, São Paulo. 2009. Disponível em: <<http://periodicos.ses.sp.bvs.br/pdf/rial/v68n2/v68n2a05.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

MARTIN-DEL-CAMPO, S. T. et al. Middle infrared spectroscopy characterization of ripening stages of Camembert-type cheeses. **International Dairy Journal**, v. 17, n. 7, p. 835-845, jul. 2007.

MARTINS, A. L. Como montar uma fábrica de queijo artesanal (coalho e manteiga). Ideias de negócios. SEBRAE. Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ideias/como-montar-uma-fabrica-de-queijo-artesanal-coalho-e-manteiga,6b197a51b9105410VgnVCM1000003b74010aRCRD>>. Acesso em: 30 mar. 2018.

MEDEIROS, A. R. B. de. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2009.

MEDEIROS, N. C. et al. Quality of milk used in informal artisanal production of coalho and butter cheese. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 38, n. 4, p. 1955-1962. Jul./ago. 2017.

MENEZES, S. S. M. Queijo artesanal: identidade, prática cultural e estratégia de reprodução social em países da América Latina. **Revista Geográfica de América Central**, Costa Rica, v.2, n. 47E, p. 1-16, jun./dez. 2011.

MESQUITA, I. V. U. **Caracterização Química, Física e Sensorial do Queijo de Manteiga Produzido na Região do Seridó do Rio Grande do Norte**. 2012. 131 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia)-Universidade Federal Rural de Pernambuco, Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), Recife, 2012.

MESQUITA, I. V. U.; ROCHA, L. C. S.; CARNEIRO, L. C. Produção de queijo de manteiga artesanal. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO (CONNEP), 5, 2010, Maceió. **Anais...** Maceió, 2010. Disponível em: <<http://congressos.ifal.edu.br/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/769/475>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

MONTEIRO, A. A.; PIRES, A. C. S.; ARAÚJO, E. A. Tecnologia de produção de derivados do leite – Série Didática. 2. ed. Viçosa: UFV, 2011. 86 p.

NASSU, R. T. et al. **Diagnóstico das condições de processamento e caracterização físico-química de queijos regionais e manteiga no Rio Grande do Norte**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2003. 24p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 11).

NASSU, R. T.; LIMA, J. R. Estabilidade oxidativa de manteiga da terra acondicionada em diferentes embalagens. **Revista Ciência Agronômica**. v. 35, n. 1, p. 110-115, jan./jun. 2004.

NASSU, R. T.; LIMA, J. R.; ANDRADE, A. A. de. Caracterização físico-química e análise sensorial de queijo de manteiga produzido no Rio Grande do Norte. **Revista Ciência Agronômica**, v.40, n. 1, p.54-59, jan./mar. 2009.

NUNES, K. M. **Utilização de espectroscopia no infravermelho médio, fusão de dados e métodos quimiométricos de classificação na análise de fraudes em carnes bovinas *in natura***. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

OLIVEIRA, C. S. et al. Analysis of spreadable cheese by Raman spectroscopy and chemometric tools. **Food Chemistry**. v. 194, p. 441-446, mar. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615012364>>. Acesso em: 09 set. 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Tradução Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, W. A. **Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias)-Centro de Ciências Humanas e Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

PERRY, K. S. P. Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 293-300, abr. 2004.

RAPHAELIDES, S. N.; GRIGOROPOULOU, S.; PETRIDIS, D. Quality attributes of pariza salami as influenced by the addition of mechanically deboned chicken meat. **Food Quality and Preference**, v. 9, n. 4, p. 237-242, jul. 1998.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

RIBEIRO, R. M. **Infravermelho e PCA na análise da natureza química do carbono em diferentes culturas**. 2012. 63 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

RODRIGUES, L. N. **Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico**. 2012. 143 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E. et al. Rapid determination of Swiss cheese composition by Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 5, p. 1407-1412, 2006.

SANTOS, M. F. P. **Desenvolvimento e validação de métodos de espectroscopia no infravermelho próximo e médio para caracterização de lamas de ETAR para uso agrícola**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica)-Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SAUER-LEAL, E.; OKADA, F. M.; PERALTA-ZAMORA, P. Caracterização físico-química de queijo prato por espectroscopia no infravermelho e regressão de mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1621-1625, 2008.

SILVA, D. L. M. **Fatores que afetam a competitividade do queijo artesanal: um estudo exploratório na região do Seridó/RN**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, W. S. da. **Comportamento mecânico do queijo de coalho tradicional, com carne seca, tomate seco e orégano armazenados sob refrigeração**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Engenharia de Processos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-UESB, Itapetinga, 2013. Disponível em: <<http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wp-content/uploads/2017/04/WILLIAM-SOARES.pdf>>. Acesso em: 17 jan 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000100039&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 11 nov. 2016.

SOUZA, J. R.. **Totoró, berço de Currais Novos**. Natal: Editora da UFRN, 2008.

SUBRAMANIAN, A. et al. Monitoring amino acids, organic acids, and ripening changes in Cheddar cheese using Fourier-transform infrared spectroscopy. **International Dairy Journal**, v. 21, p. 434-440, 2011.

TEIXEIRA, M. V. et al. Detecção da presença de amido em queijos do tipo prato e mozzarella. **Science in Health**, v. 5, n. 2, p.79-85, maio/ago. 2014. Disponível em: <http://arquivos.cruzeirodosuleducacional.edu.br/principal/new/revista_scienceinhealth/14_mai_ago_2014/Science_05_02_2014%20-%2079-85.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2016.

UYSAL, R. S. et al. Determination of butter adulteration with margarine using Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 141, n. 4, p. 4397-4403, dez. 2013. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23993631>>. Acesso em: 08 set. 2016.

VALKAJ, K. et al. Suitability of the infrared spectroscopy and the rheological method for distinguishing traditional cheese from industrial Turoš cheese. **Mljekarstvo**, v. 64, n. 2, p. 94-101, maio 2014. Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=179842>. Acesso em: 22 abr. 2016.

VALLE, J. L. E. et al. Influência do teor de gordura nas propriedades funcionais do queijo tipo mozzarella. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 4, p. 669-673, out.-dez. 2004.

VAN DENDER, A. G. F. **Requeijão cremoso e outros queijos fundidos: tecnologia de fabricação, controle do processo e aspectos de mercado**. São Paulo: Fonte Comunicações e Editora, 2006.

VAZ, L. P. **Caracterização físico-química e sensorial de manteiga da terra durante armazenamento controlado**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

VENTURA, R. F. Requeijões do Nordeste: tipos e fabricações. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 42, n. 254, p. 3-21, 1987.

VIANA, F. R. **Caracterização microbiológica e físico-química do “requeijão do norte” artesanal**. 2009. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)-Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

VLACHOS, N. et al., Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 459-465, jul. 2006.

WADHWANI, R.; McMAHON, D. J. Color of low-fat cheese influences flavor perception and consumer liking. **Journal of Dairy Science**, v. 95, n. 5, p. 2336-2346, 2012.

WEAVER, R. W. V. Near infrared reflectance analysis applied to dairy products. In: ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Challenges to Contemporary Dairy Analytical Techniques**. London: Royal Society of Chemistry, 1984. p. 91-102.

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, jun. 2008.